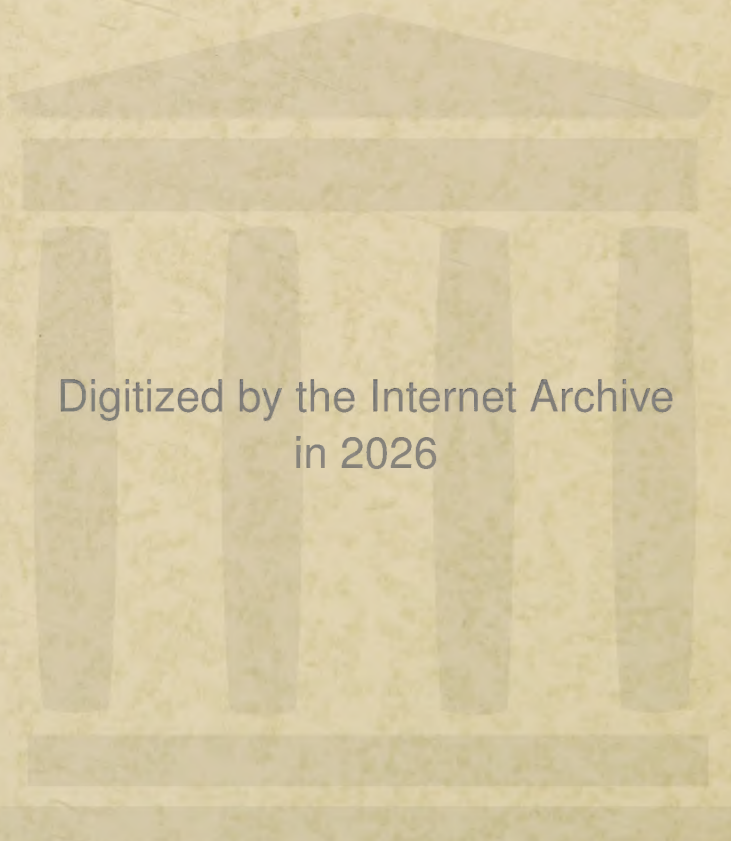


Versuche zur Darstellung eines Phosphols
und
Untersuchungen über Nitriliumsalze

Werner Hauser



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554035_0011

Versuche zur Darstellung eines Phosphols
und
Untersuchungen über Nitriliumsalze

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Werner Hauser

aus

Friedrichshafen am Bodensee

September 1957

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1957

Meinen lieben und
unvergesslichen Eltern († †)
in tiefster Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1954 bis Juli 1957 im Institut für organische Chemie der Universität München auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Klages ausgeführt.

Für sein stetes und verständnisvolles Entgegenkommen sowie für seine wertvollen Ratschläge möchte ich meinem verehrten Lehrer hiermit herzlichst danken.

In gleicher Weise möchte ich auch Herrn Prof. Dr. R. Huisgen für die Förderung meiner Ausbildung an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Ferner bin ich all meinen werten Kollegen für ihre mir entgegengebrachte Freundschaft und ihre teilnahmevolle Unterstützung in fachlicher wie in menschlicher Hinsicht zu grossem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Teil

Versuche zur Darstellung eines Phosphols

Einleitung 1

Theoretischer Teil

- I. Versuch zur Darstellung eines Phosphol-Derivates
aus Succindialdehyd 3
- II. Versuch zum Austausch von Furansauerstoff gegen Phosphor 5
- III. Zur Reaktion von Magnesium mit Dichlor-Äthyl-Phosphin 6
- IV. Versuch zur Darstellung eines Phospholins 7
- V. Darstellung eines Phospholidins 9
- VI. Zur Dehydrierung des P-Äthyl-Phospholidins 10

Experimenteller Teil

- 1) Zur Darstellung von Äthyl-Phosphin 11
- 2) Zur Darstellung von Succindialdehyd 11
- 3) Reaktion von Äthyl-Phosphin mit Succindialdehyd 12
- 4) Einwirkung von Phosphin auf Furan 12
- 5) Einwirkung von Methyl-Phosphin auf Furan 13
- 6) Einwirkung von Magnesium auf Dichlor-Äthyl-Phosphin 14
- 7) Zur Grignardierung von 1,4-Dichlor-Buten-2 14
- 8) Reaktion von 2-Butenyl-1,4-dimagnesiumchlorid mit Dichlor-Äthylphosphin 15
- 9) Darstellung von P-Äthyl-Phospholidin 17
- 10) Versuch zur Dehydrierung von P-Äthyl-Phospholidin
an seinem Siedepunkt 18
- 11) Versuch zur Dehydrierung von P-Äthyl-Phospholidin
in der Gasphase 19
- Literaturverzeichnis 21

II. Teil

Untersuchungen über Nitriliumsalze

Einleitung	23
----------------------	----

Theoretischer Teil

I. Addukte von Nitrilen	25
1. Wahl der Ausgangsverbindungen	25
2. Addukte mit Antimonpentachlorid und Zinn(IV)-chlorid	25
3. Nitriladdukte mit Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid	26
4. Eigenschaften der Addukte	28
5. Gemischte Addukte	28
II. Darstellung und Eigenschaften von am Stickstoff nicht substituierten Nitriliumsalzen	29
III. Darstellung und Eigenschaften von Imoniumsalzen	36
1. Imoniumchloride mit Aryl am Stickstoff	36
2. Imoniumchloride mit Wasserstoff am Stickstoff	37
IV. Verhalten einiger Säuren in Benzonitril	39
V. Zusammenfassung der Ergebnisse	43

Experimenteller Teil

A. Allgemeines	45
B. Darstellung der Addukte von Nitrilen	46
1. Diacetonitril-Aluminiumchlorid-Addukt	46
2. Versuch zur Abspaltung von Acetonitril aus Diacetonitril- Aluminiumchlorid-Addukt am Hochvakuum	46
3. Monoacetonitril-Aluminiumchlorid-Addukt	47
4. Diacetonitril-Eisen(III)-chlorid-Addukt	47
5. Monoacetonitril-Eisen(III)-chlorid-Addukt	48
6. Acetonitril-Zinn(IV)-chlorid-Addukt	49
7. Solvat des Acetonitril-Zinn(IV)-chlorid-Adduktes mit 1 Mol Methylenchlorid	49
8. Dibenzonitril-Aluminiumchlorid-Addukt	50
9. Monobenzonitril-Aluminiumchlorid-Addukt	50

10. Benzonitril-Äthyläther-Addukt des Aluminiumchlorids	51
11. Benzonitril-Nitrobenzol-Aluminiumchlorid-Addukt	52
12. Dibenzonitril-Eisen (III)-chlorid-Addukt	52
13. Monobenzonitril-Eisen (III)-chlorid-Addukt	53
14. Solvat des Monobenzonitril-Eisen (III)-chlorid-Adduktes mit 1 Mol Äthylenchlorid	53
15. p-Nitrobenzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Addukt	54
16. Solvat des p-Nitrobenzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Adduktes mit 1 Mol Methylenchlorid	54
17. p-Nitrobenzonitril-Antimonpentachlorid-Addukt	55
C. Darstellung von Nitriliumsalzen	55
18. N-Phenyl-benzonitrilium-tetrachloroferrat	55
19. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Monoacetonitril- Addukte des Aluminium- und Eisen(III)-chlorids	55
20. Acetonitrilium-hexachlorostannat	56
21. Acetonitrilium-hexachloroantimonat	56
22. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Monobenzonitril- Addukte des Aluminium- und Eisen(III)-chlorids	57
23. Disproportionierung von Benzonitrilium-hexachlorostannat	57
24. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzonitril-Antimon- pentachlorid-Addukt	58
25. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf p-Nitro-benzonitril-Zinn(IV)- chlorid-Addukt	59
26. p-Nitro-benzonitrilium-hexachloroantimonat	59
D. Darstellung von Imoniumsalzen	60
27. N-Phenyl-benz-(imonium-tetrachloroaluminat)-chlorid	60
28. N-Phenyl-benz-(imonium-tetrachloroferrat)-chlorid	60
29. N-Phenyl-benz-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid	61
30. Zersetzungsdruck von N-Phenyl-benz-(imonium-hexachloro- antimonat)-chlorid	62
31. Acet-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid	62
32. Acet-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorid	63
33. Benz-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid	63
34. Isothermer Chlorwasserstoffentzug aus Benz-(imonium-hexachlo- rostannat)-chlorid	64
35. p-Nitro-benz-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid	65
36. p-Nitro-benz-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorid	66

E. Kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen von einigen Säuren in Benzonitril	66
37. Allgemeines	66
38. Messergebnisse	68
a) Benzoesäure	68
b) Trichloressigsäure	70
c) Chlorwasserstoff	71
d) Perchlorsäure	72
Literaturverzeichnis	74

I. Teil

Versuche zur Darstellung eines Phosphols

ZUR EINFÜHRUNG

Bekanntlich erhält das Benzol, von dem man zunächst annehmen müsste, dass es sich auf Grund seiner drei Doppelbindungen wie ein Olefin verhält, seine Stabilität dadurch, dass die sechs π -Elektronen zu einem System zusammengefasst werden, dessen Eigenschwingung sich der Schwingung des übrigen Molekülverbandes überlagert und somit Ursache des sogenannten aromatischen Zustandes wird, der dem Molekül eine besondere Stabilität verleiht.

Das Auftreten des aromatischen Zustandes muss danach als eine Mesomerie-Erscheinung aufgefasst werden, so dass man bei aromatischen Molekülen nicht vom Vorhandensein lokalisierter Doppelbindungen im Sinne der Definition sprechen kann.

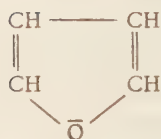
Ausser dem Benzol zeigen auch doppelt ungesättigte heterocyclische Fünf-Ringe aromatisches Verhalten. Man wird dies immer dann zu erwarten haben, wenn das im Ring befindliche Heteroatom in der Lage ist, ein an ihm haftendes ungebundenes Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen, das dann seinerseits mit den π -Elektronen der beiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ein ähnliches geschlossenes 6- π -Elektronensystem ausbildet, wie die drei Elektronenpaare im Benzol.

Als solche Heteroatome sind bisher bekannt:

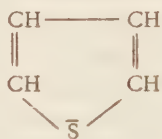
Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Die durch deren Einbau in den Fünf-Ring resultierenden Verbindungen Pyrrol, Furan und Thiophen weisen alle ein aromatisches Verhalten auf.

Vergleicht man nun die Aromatisierungsenergie dieser drei Heterocyclen miteinander, so stellt man fest, dass das Thiophen mit 29 kcal bei weitem an der Spitze steht und erst in grossem Abstand von Pyrrol und Furan gefolgt wird (21.6 bzw. 16.2 kcal). Dies ist umso auffallender, als der Schwefel einerseits wesentlich weniger basisch ist als Sauerstoff und Stickstoff, andererseits auf Grund der bekannten Doppelbindungsregel als Element einer der höheren Perioden sich nicht, oder nur in beschränktem Umfang an Doppelbindungen beteiligen sollte. Beide Tatsachen lassen daher zunächst erwarten, dass der Einbau des Schwefels in ein aromatisches π -Elektronen-System gegenüber dem des Sauerstoffs und Stickstoffs zumindest erschwert wird, d.h. dass die Aromatisierungs-Energie kleiner sein sollte, als die des Furans und Pyrrols. Die Tatsache, dass das Thiophen umgekehrt eine viel grössere Mesomerie-Energie aufweist als die genannten Vergleichsverbindungen, deutet darauf hin, dass beim Schwefel der Einbau in ein aromatisches Bindungssystem in besonderer Weise vonstatten geht.

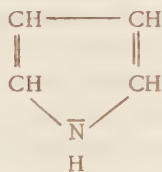
Wenn dies der Fall ist, sollte aber auch der Phosphor als Nachbar-
element des Schwefels zur Bildung eines derartigen Heterocyclus befähigt sein, dem in An-
lehnung an das analog konstruierte Pyrrol der Name Phosphol zukommen würde.



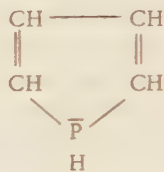
Furan



Thiophen



Pyrrol



Phosphol

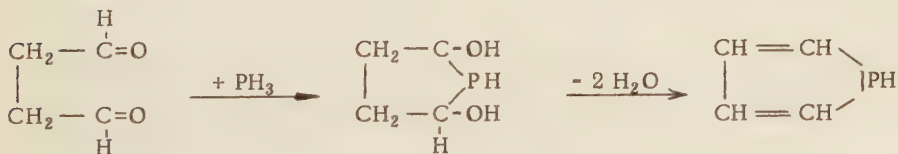
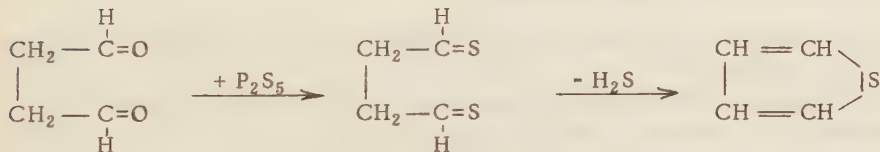
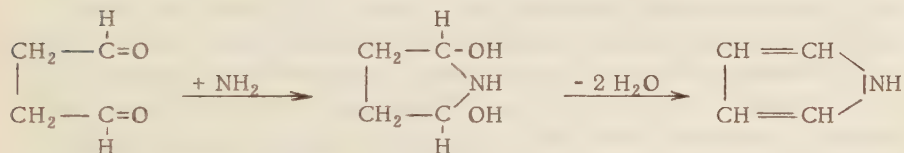
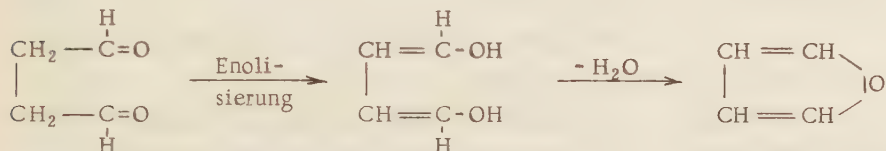
Weitere Hinweise dafür, dass das Phosphol beständig sein sollte, können in
der Existenzfähigkeit eines dem Thiophen entsprechenden Selenophens (Lit. 1)
und eines dem Indol entsprechenden Arsindols (Lit. 2, 3) erblickt werden.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit einige Versuche zur Darstellung
des Phosphols oder einfacher Phosphol-Derivate zu unternehmen.

THEORETISCHER TEIL

1. Versuch zur Darstellung eines Phosphol-Derivates aus Succindialdehyd

Ein erster Weg zur Darstellung von Phosphol und seinen Derivaten schien in der Umsetzung von Succindialdehyd mit Phosphorwasserstoff oder primären Phosphinen zu bestehen, da in analogen Umsetzungen sämtliche anderen Heterocyclen dieser Reihe aus Succindialdehyd dargestellt werden können:



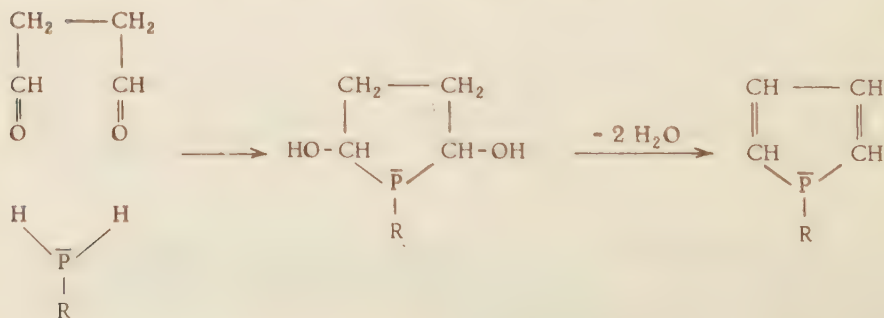
Die Durchführbarkeit einer derartigen Darstellungsweise des Phosphols hing von der weiteren Frage ab, ob die Carbonylgruppe überhaupt zur Umsetzung mit Phosphorwasserstoffverbindungen befähigt ist.

Dieses Problem wurde schon von J. MESSINGER und C. ENGELS (Lit. 4) in dem Sinne geklärt, dass eine derartige Umsetzung zwar möglich ist, aber nur in Gegenwart einer Säure stattfindet. Im Falle der Einwirkung des anorganischen Phosphins selbst auf Acetaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhielten sie eine kristalline Substanz, die aus drei Molekülen Acetaldehyd und einem Molekül Phosphin entstanden war, und bei der der Phosphor mit der Säure unter Salzbildung reagiert hatte. Bei Anwendung einer grösseren Säurekonzentration entstand ein öliges Produkt, dessen Konstitution nicht genau ermittelt werden konnte. Im Falle höherer Aldehyde erhielten sie meist nur sirupöse Öle, die einer Analyse nicht zugänglich waren.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse schienen für die beabsichtigte Reaktion zwei Faktoren von Wichtigkeit zu sein:

a) Da das Phosphin, wie erwähnt, mit allen drei Wasserstoffatomen mit je einer Carbonylgruppe in Reaktion tritt, erschien die Verwendung eines Monoalkylphosphins mit nur zwei Wasserstoffatomen ratsam. Denn hierdurch wird bei der Reaktion mit Succindialdehyd die Cyclisierung gegenüber der Polykondensation begünstigt. Um die Reaktionsfähigkeit eines solchen Alkylphosphins an einer Substanz zu prüfen, deren Reaktion mit Phosphin bereits bekannt war, wurde Acetaldehyd der Einwirkung von Äthylphosphin in Gegenwart von Chlorwasserstoff ausgesetzt. Hierbei bildete sich eine kristalline Substanz und ein öliges Produkt in ähnlichem Mengenverhältnis, wie es die genannten Autoren bei Verwendung von Phosphin erhielten.

Auf Grund dieses Versuches schien Äthylphosphin in gleicher Weise wie Phosphin für die Umsetzung mit Aldehyden geeignet zu sein. Es wurde daher dem eigentlichen Versuch mit Succindialdehyd zugrunde gelegt und sollte mit diesem im Sinne folgender Gleichung in P-Äthyl-Phosphol übergehen:



b) Bei den Versuchen von J. MESSINGER und C. ENGELS (Lit. 4) zeigte sich, dass die Stärke der für die Reaktion erforderlichen Säure einen wesentlichen Einfluss auf das Reaktionsprodukt hatte.

Ausser Chlorwasserstoff wurden für die Umsetzung des Succindialdehyds mit Äthylphosphin auch Essigsäure, Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure als Katalysatoren in Ansatz gebracht. Mit den beiden erstgenannten Säuren trat keinerlei bzw. nur eine schwache Reaktion auf, während mit Chlorwasserstoff und mit Schwefelsäure ähnliche nicht kristalline Produkte erhalten wurden, wie sie auch in der eingangs erwähnten Arbeit bei der Einwirkung von Phosphin auf andere höhere Aldehyde erhalten worden waren. Die eigentlichen Kondensationsversuche wurden daraufhin nur noch mit Chlorwasserstoff als Katalysator durchgeführt.

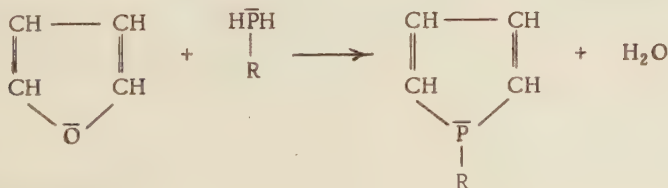
Hierbei trat in der erwarteten Weise eine Reaktion ein. Doch führte diese niemals zu dem gewünschten P-Äthyl-Phosphol, sondern es entstanden stets zähe Schmierien, die ätherunlöslich und alkohollöslich waren und weder kristallisiert noch destilliert werden konnten. Da Phosphol zweifellos einen niedrigen Siedepunkt hat und vermutlich eine leichtbewegliche Flüssigkeit darstellt, scheint danach trotz der den Ringschluss begünstigenden Anwesenheit von nur zwei Wasserstoffatomen am Phosphor eine Polykondensation zu höhermolekularen Produkten stattgefunden zu haben.

Die Versuche wurden daraufhin aufgegeben.

II. Versuche zum Austausch von Furansauerstoff gegen Phosphor

Eine zweite Synthesemöglichkeit schien auf Grund der Versuche von J. K. JURJEV (Lit. 5) gegeben zu sein, dem es ohne besondere Schwierigkeiten gelang, bei etwa 400-500° an Aluminiumoxydkontakten den Furansauerstoff, den Thiophenschwefel und die NH-Gruppe des Pyrrols reversibel gegeneinander auszutauschen. Hierbei erhielt er Ausbeuten von bis zu 40%.

Bei geeigneter Versuchsführung sollte es möglich sein, mit Hilfe von Phosphorwasserstoff oder eines beliebigen Alkylphosphins auf analogem Wege den Phosphor in das Ringsystem einzubauen.



R = H oder Alkyl

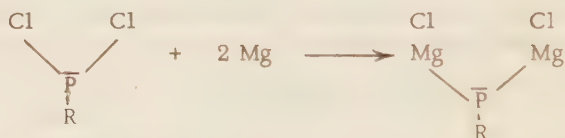
Eine experimentelle Schwierigkeit bestand allerdings darin, dass sich eine Versuchstemperatur von 420-450° nicht umgehen liess, da erst bei dieser Temperatur die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Furans oder Pyrrols gelockert wird.

Bei verschiedenen Versuchen zeigte sich, dass das Phosphin selbst ungeeignet war, da es bei der hohen Temperatur weissen Phosphor bildet, statt mit dem Furan in Reaktion zu treten.

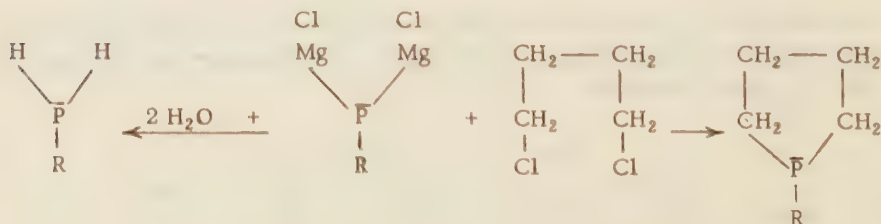
Aus diesem Grund wurde Methylphosphin zu dem Austauschversuch herangezogen, das, wie sich zeigte, keine derartige Zersetzung erlitt. Andererseits trat es aber auch in keiner Weise mit dem Furan in Reaktion, so dass auf diese Weise ein Austausch nicht erzielt werden konnte.

III. Zur Reaktion von Magnesium mit Dichlor-Äthylphosphin

Die Reaktionsfähigkeit der Halogen-Phosphor-Bindung in den Halogen-Phosphinen legte den Gedanken nahe, ob diese nicht zu einer Reaktion mit Magnesium im Sinne der Bildung einer Grignardverbindung befähigt ist:



Falls die Darstellung eines derartigen Alkyl-Phosphin-Dimagnesiumchlorids gelang, bestand die Möglichkeit diese Verbindung einerseits mit Dihalogenalkanen und Dihalogenalkenen zu phosphorhaltigen Ringen umzusetzen, andererseits mit Wasser zu dem entsprechenden Monoalkyl-Phosphin zu hydrolysieren und damit für diese Verbindungsklasse zu einer bequemen Darstellungsweise zu gelangen.



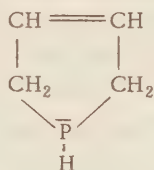
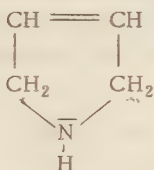
In zahlreichen Versuchen mit Dichlor-äthylphosphin, das nach M. S. KHARASCH (Lit. 6) erhalten wurde, konnte festgestellt werden, dass stets nur ein Mol Magnesium mit der genannten Verbindung in Reaktion trat.

Die Behandlung des hierbei entstandenen Produktes ergab ausser der spurensweisen Bildung von Äthylphosphin keine erkennbare Hydrolyse einer Metall-Phosphor-Verbindung. Es muss daher angenommen werden, dass die Umsetzung in einer anderen als der erwarteten Richtung verlief.

Der Versuch wurde deshalb aufgegeben.

IV. Versuch zur Darstellung eines Phospholins

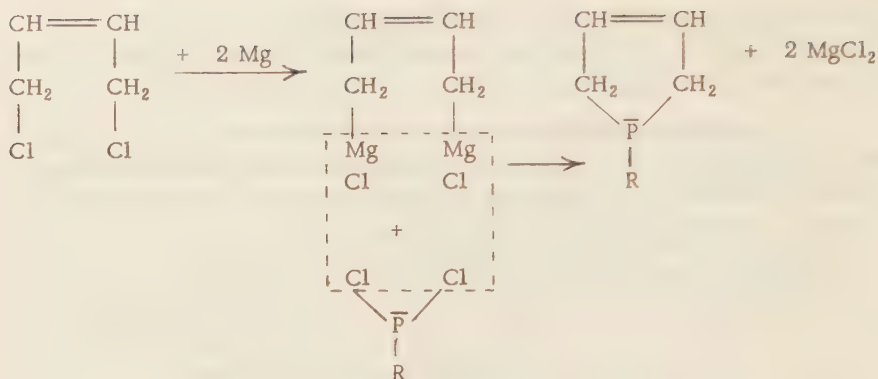
In Analogie zum Pyrrolin wäre ein einfach ungesättigter Fünfring, in dem die NH-Gruppe durch die PH-Gruppe ersetzt ist, als Phospholin zu bezeichnen:



Ein Weg zur Darstellung eines Phospholins war nach den Arbeiten von G. GRÜTTNER und M. WIERNICK (Lit. 7), sowie G. GRÜTTNER und E. KRAUSE (Lit. 8) gegeben, die gezeigt hatten, dass das Halogen in den Halogenphosphinen in der Lage ist, mit Grignardverbindungen im Sinne einer Wurtz'schen Synthese in Reaktion zu treten. Bei entsprechender Umsetzung der Dimagnesium-halogenverbindung der $\omega\omega'$ -Dihalogenide des Butans und des Pentans mit Dihalogen-Arylphosphinen war es ihnen gelungen, eine Reihe von gesättigten Fünf- und Sechsringen mit Phosphor als Heteroatom darzustellen.

In Analogie zu dieser Reaktion wurde nun versucht, das 1,4-Dichlor-Buten-2 in die Dimagnesiumverbindung überzuführen und diese mittels Dichlor-Äthylphosphin zum P-Äthyl-Phospholin umzusetzen (Schema s. S. 8).

Bei dem uns zur Verfügung stehenden technischen 1,4-Dichlor-Buten-2 erhob sich die Frage, ob es wegen des Auftretens von cis-trans-Isomeren zu einer solchen Ringschlussreaktion geeignet war.



J. GOUBEAU und H. PAJENKAMP (Lit. 9) wiesen jedoch auf ramanspektroskopischem Wege nach, dass der Anteil der cis-Verbindung im Isomerenmisch des 1,4-Dichlor-Buten-2 65.5% ausmacht, so dass man annehmen kann, dass der prozentuale Anteil des trans-Isomeren zwar eine Störung der Reaktion im Sinne einer Polykondensation verursachen dürfte, für eine völlige Zurückdrängung der Ringbildung aber nicht ausreicht.

Eine weitere Komplikation ergab sich aus folgender Tatsache:

Wie bereits G. GRÜTTNER und S. GILPERT (Lit. 10) feststellten, zeigen die Dimagnesiumverbindungen der Dihalogen-Alkane eine grosse Neigung mit den bei der Grignardierung gleichzeitig anwesenden Dihalogenalkanen in anderer Richtung weiter zu reagieren, weshalb sie stets einen verdoppelten Grignardansatz verwendeten, um für die geplante synthetische Reaktion wenigstens die erforderliche molare Menge an Grignardverbindung zur Verfügung zu haben.

In erhöhtem Masse traf dies für die Dimagnesiumverbindung des 1,4-Dichlor-Buten-2 (Lit. 11) zu. Auch zeigte hier der eigene Versuch, dass Äther als Reaktionsmedium für die Darstellung der Grignardverbindung ungeeignet ist, da in diesem Lösungsmittel einerseits das 1,4-Dichlorbuten-2 nur schwer mit Magnesium in Reaktion zu bringen war, andererseits die erhaltene Grignardverbindung eine geringe Löslichkeit aufweist und sich infolgedessen mit dem Dichlor-äthylphosphin nur unvollkommen umsetzt.

Aus diesem Grund wurde die Reaktion in Tetrahydrofuran durchgeführt, in welchem die erwähnten Schwierigkeiten nicht auftraten.

Aber auch in diesem Falle trat der erwartete Ringschluss nicht ein, es wurde nur ein harziges Umsetzungsprodukt erhalten, dessen Bildung auf eine Polykondensation hindeutet. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln war

eine genauere Untersuchung nicht möglich.

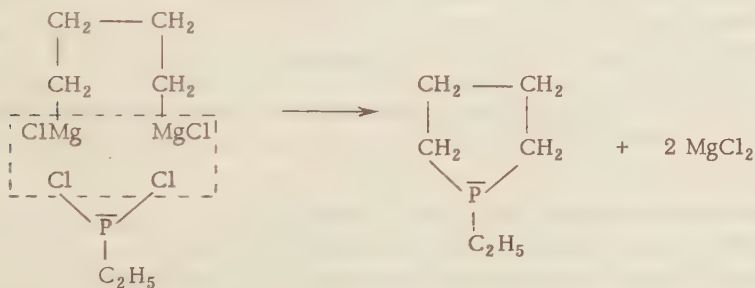
Dieses Versuchsergebnis lässt vermuten, dass die Anwesenheit des trans-Isomeren des Dichlorbutens einen grösseren Einfluss auf die Reaktion hatte als zunächst angenommen wurde.

Da die Trennung des Isomerengemisches nicht möglich war, wurde der Versuch aufgegeben.

V. Darstellung eines Phospholids

Da die Darstellung eines Phospholins, in dem sich schon eine Doppelbindung im Ring befindet, misslungen war, wurde nun versucht, von einem gesättigten phosphorhaltigen Ring aus zum angestrebten Phosphol-System zu gelangen, und damit den durch die cis-trans-Isomeren bedingten Schwierigkeiten auszuweichen.

Hierzu wurde wieder unter Zugrundelegung der Arbeiten von GRÜTTNER (Lit. 7, 8) und Mitarbeiter die Dimagnesiumverbindung des 1,4-Dichlorbutens mit Dichlor-Äthylphosphin umgesetzt:



Die Reaktion verlief ohne Schwierigkeiten und führte zu dem oben formulierten P-Äthyl-Phospholidin, das durch sein, bei Einwirkung von Methyljodid, entstandenes Phosphoniumsalz exakt definiert werden konnte.

Die erhaltenen Phosphoniumsalze sind jedoch etwas unbeständiger als in der von GRÜTTNER bearbeiteten P-Aryl-Reihe.

Für den von uns beabsichtigten Zweck der weiteren Dehydrierung zum Phosphol schien das P-Alkyl-Derivat aber aus dem Grunde geeigneter zu sein als die P-Aryl-Verbindungen, weil bei dem erforderlichen Nachweis der eventuell aromatischen Natur des Phospholrings jede fremde Arylgruppe im Ring stören würde.

In seinen Eigenschaften schliesst sich das P-Äthyl-Phospholidin den von GRÜTTNER dargestellten P-Aryl-Derivaten vollkommen an.

VL Zur Dehydrierung des P-Äthyl-Phospholidins

Das im vorhergehenden Versuch beschriebene P-Äthyl-Phospholidin wurde dargestellt, um die Möglichkeit einer Dehydrierung zu einem Phosphorhaltigen Aromaten zu prüfen.

Die Apparatur, in der die Versuche durchgeführt wurden, gestattete es den abgespaltenen Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen und so quantitativ zu bestimmen.

Da die Versuche bei niedriger Temperatur negativ verliefen, wurde diese gesteigert, bis bei 450° eine Wasserbildung erfolgte.

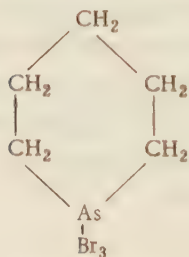
Das Ergebnis dieses Versuches zeigte, dass hierbei in der Hauptsache der Ring gesprengt wird, wobei Phosphin entsteht. Somit wurden sämtliche drei Kohlenstoff-Phosphorbindungen gespalten.

Der Grund dafür, dass das bei der Zersetzungsreaktion entstandene kohlenstoffhaltige Bruchstück des Phospholidinringes, als welches man zunächst Butadien erwarten sollte, nicht gefunden wurde, ist vermutlich in der erforderlichen hohen Reaktionstemperatur zu suchen, bei der das Butadien sofort in anderer Richtung weiterreagiert. Für diese Annahme spricht auch die relativ grosse Menge von zähen Zersetzungsprodukten, die sich im Reaktionskolben angesammelt hatten.

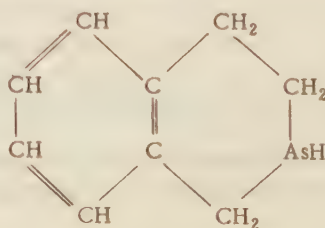
Auf dieselbe Ursache dürfte auch die Bildung von weissem Phosphor zurückzuführen sein, dessen Auftreten bereits früher bei dem Austauschversuch von Phosphor gegen Furansauerstoff mit Phosphin beobachtet worden war.

Diese Tatsachen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit der Beobachtung von E.V. ZAPPI (Lit. 12), dass bei dem Versuch der Dehydrierung von Arsepidintribromid ebenfalls die Kohlenstoff-Arsenbindungen aufgespalten werden.

In ähnlicher Weise erhielten auch F. G. MANN und F. G. HOLIMANN (Lit. 13) bei dem Versuch eine Doppelbindung in den Iso-Arsinolin-Ring zu legen eine Ringöffnung, was F. G. MANN zu der Ansicht führte, dass Doppelbindungen in arsenhaltigen Heterocyclen nicht stufenweise eingeführt werden können, da dabei einerseits die Wellung des Ringes aufgehoben wird, andererseits eine das Molekül stabilisierende Resonanzenergie noch nicht auftreten kann.



Arsepidintribromid



Iso-Arsinolin

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Zur Darstellung von Äthylphosphin

Nachdem das Verfahren von V. AUGER (Lit. 14), der Umsetzung der Disproportionierungsprodukte von weissem Phosphor mit Alkylhalogeniden in Natronlauge, sich für die Darstellung des Äthylphosphins wegen seiner zu geringen Ausbeuten als ungeeignet erwies, wurden Phosphoniumjodid, Äthyljodid und Zinkoxyd nach A. W. HOFMANN (Lit. 15) miteinander umgesetzt.

Erhöht man hierbei die Verweilzeiten der Rohre im Bombenofen auf das $1\frac{1}{2}$ -fache gegenüber der von A. W. HOFMANN angegebenen Erhitzungsdauer, so kann die Ausbeute um etwa die Hälfte auf 28-30% gesteigert werden.

2. Zur Darstellung von Succindialdehyd

a) Succindialdehyd-Dioxim

Das Dioxim des Succindialdehyds wurde nach R. WILLSTÄTTER und W. HEUBNER (Lit. 16) durch Aufspalten von Pyrrol mit Hydroxylamin-chlorhydrat dargestellt.

Wie verschiedene Versuche zeigten, ist es wichtig, dass dem Reaktionsgemisch zur Neutralisation der entstehenden freien Salzsäure sehr fein gepulverte Soda zugesetzt wird, andernfalls Verharzung und Schwarzfärbung eintritt.

b) Succindialdehyd

Zur Darstellung des Succindialdehyds wurde das erhaltene Dioxim nach C. KEAGLE und W. H. HARTUNG (Lit. 17) in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, wobei der Succindialdehyd in Freiheit gesetzt und das abgespaltene Hydroxylamin oxydiert wird.

Zu der von den genannten Autoren nicht beschriebenen Isolierung des wasserfreien Aldehyds wurde folgender Weg eingeschlagen:

Die noch schwefelsaure Lösung des Succindialdehyds wurde sofort in einem Extraktor für schwere Flüssigkeiten etwa drei Stunden mit Methylenchlorid extrahiert, wobei der Aldehyd quantitativ in die organische Phase überging. Anschliessend wurde das Lösungsmittel aus einem möglichst kleinen Kolben unter dauerndem Nachfliessenlassen der Lösung vertrieben und der dunkel gefärbte Eindampfrückstand schliesslich im Vakuum bei 120° Badtemperatur abdestilliert. (Oberhalb 120° besteht Explosionsgefahr!) Der Aldehyd geht bei $65-68^\circ/12$ mm über und erstarrt zum Teil bereits im Kühler zu einer glasigen Masse. Er kann

nach beendigter Destillation durch Einleiten von Wasserdampf in den Kühlermantel herausgeschmolzen werden. Es ist wichtig, dass die ganzen Arbeiten rasch durchgeführt werden, da der Aldehyd in wässriger Lösung nicht sehr beständig ist.

Die Ausbeute an destilliertem Aldehyd beträgt 66% bezogen auf das eingesetzte Dioxim.

3. Reaktion von Äthylphosphin mit Succindialdehyd

a) In einer Kühlfalle wurde bei -40° einer Lösung von 1.8 g Succindialdehyd in 40 ccm Methylenchlorid 1 ccm Eisessig zugegeben und anschliessend ca 1.3 g Äthylphosphin einkondensiert. Es zeigte sich keinerlei Reaktion. Die Wiederholung des Versuches bei Zimmertemperatur verlief in der gleichen Weise negativ.

b) Einer Lösung von 0.5 g Succindialdehyd in 15 ccm Methylenchlorid, die noch 0.2 g Toluolsulfonsäure enthielt, wurde einmal bei -40° und sodann bei Zimmertemperatur 0.3 g Äthylphosphin zugegeben. In beiden Fällen war ausser dem Auftreten einer schwachen Trübung ebenfalls keine Reaktion zu erkennen.

c) Eine Lösung von 2 g Succindialdehyd in 50 ccm Methylenchlorid wurde mit 5 ccm einer 2proz. Lösung von Chlorwasserstoff in Äther versetzt und eine äquimolekulare Menge Äthylphosphin hinzugegeben. Der Versuch wurde bei Temperaturen von -70° , -40° und bei Zimmertemperatur durchgeführt. Bei -70° fiel zunächst ein flockiger weisser Körper aus, der sich aber nach kurzer Zeit in ein zähes alkohollöstliches Öl umwandelte. Bei -40° entstand letzteres sofort. Bei Zimmertemperatur wurde eine zähe Substanz erhalten, die sich nur noch teilweise in Alkohol löste.

Wie eine Elementaranalyse zeigte, enthielten alle drei Reaktionsprodukte Phosphor. Reinigungsversuche gelangen jedoch nicht, da weder durch Destillation, noch durch mehrfaches Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther, kristallisierte Substanzen erhalten werden konnten.

d) Unter denselben Bedingungen wie unter c) beschrieben, wurde der Einfluss einer 1proz. Lösung von Schwefeltrioxyd in Äther auf die Umsetzung von Succindialdehyd mit Äthylphosphin untersucht. Das Ergebnis gleicht im wesentlichen der Chlorwasserstoff-katalysierten Reaktion, doch zersetzte sich hier der Succindialdehyd bereits unter dem Einfluss der starken Säure.

4. Einwirkung von Phosphin auf Furan

Zu dem Versuch wurde ein Reaktionsrohr verwendet, das bei einem Durchmesser von 2 cm in einer Länge von 40 cm mit einem Aluminiumoxyd-Kataly-

sator nach JURJEV (Lit. 15) beschickt war. Am vorderen Ende des Rohres befand sich ein Ansatzstück mit aufgesetztem Tropftrichter und einem Gaseinleitungsrohr, an das hintere Ende war eine mit Eis Kochsalz-Mischung gekühlte Falle und ein Blasenähler angeschlossen.

Nach Aufheizen des Rohres mittels eines elektrischen Ofens auf eine Temperatur von 450° musste die Apparatur durch einen Stickstoffstrom zunächst von Luftsauerstoff und dem aus der Katalysatorschicht stammenden Wasser befreit werden.

Anschliessend wurde der Stickstoffstrom durch einen solchen von Phosphin (Lit. 4) ersetzt, um den Katalysator noch vor Zugabe von Furan mit diesem Gas zu beladen. Nach einiger Zeit wurden im Verlauf von 3-4 Stunden zusätzlich 95 ccm Furan zugetropft, das gegenüber dem Phosphin, zu dessen Darstellung 120 g Phosphoniumjodid verwendet wurden, in mehr als dreifachem Überschuss vorhanden war.

Während des Versuches setzte sich in dem aus dem Ofen herausragenden Rohrteil eine grünlich weisse Substanz ab, die sich später als weisser Phosphor identifizieren liess.

In der Kühlfalle sammelten sich 80 ccm einer grünlichen Flüssigkeit, aus der durch Destillation 70 ccm reines Furan zurückgewonnen werden konnte. Der Rückstand bestand aus höhersiedenden Zersetzungsprodukten des Furans und aus darin gelöstem weissen Phosphor. Aus ihm liess sich weder durch Destillation noch durch Bildung einer Additionsverbindung eine Substanz gewinnen, deren Konstitution auf einen phosphorhaltigen Ring hätte schliessen lassen können.

5. Einwirkung von Methylphosphin auf Furan

In der selben Apparatur wie oben beschrieben, wurde versucht, Furan mit Methylphosphin (Lit. 18) zur Umsetzung zu bringen.

Die Reaktionstemperatur betrug 420° , die Menge des eingesetzten Furans 40 ccm, die des Phosphins ca 10 g.

Das in einer eisgekühlten Falle aufgefangene Umsetzungsprodukt wurde nach Trocknen mit Calciumchlorid der Destillation unterworfen. Es war bei diesem Versuch nicht gefärbt und ging quantitativ zwischen 29 und 33° über, was den Siedegrenzen des Furans entspricht.

Somit hat auch hier keinerlei Austausch zwischen Sauerstoff und Phosphor stattgefunden, da bei der Bildung eines Phosphoderivates, in Analogie zum Thiophen, eine Substanz mit einem Siedepunkt von mindestens 80° hätte erwartet werden müssen.

6. Einwirkung von Magnesium auf Dichlor-Äthylphosphin

Da das Dichlor-Äthylphosphin (Lit. 6) mit Magnesium in Äther nicht zur Reaktion zu bringen war, wurde Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet.

In einem 100 ccm-Rundkolben wurden 15 ccm Tetrahydrofuran, das einige Tropfen Dichlor-Äthylphosphin enthielt, und 1.8 g Magnesiumspäne auf ca 60° erwärmt, wobei eine stürmische Reaktion einsetzte. Nunmehr wurde eine Lösung von 5 g Dichlor-Äthylphosphin in 30 ccm Tetrahydrofuran zutropft, wobei der Kolben gelegentlich durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt werden musste. Die Reaktion nahm jedoch bald an Heftigkeit ab und kam zum Stehen, wenn etwa die Hälfte des Dichlor-Äthylphosphins zugegeben war. Sie konnte auch durch Kochen am Rückfluss nicht mehr in Gang gebracht werden.

Der Versuch wurde unter Verwendung von Magnesiumpulver statt Magnesiumspänen mehrmals wiederholt, ohne dass der Reaktionsverlauf hätte beeinflusst werden können.

Es ergab sich vielmehr, dass stets nur etwa die Hälfte der äquimolekularen Menge an Magnesium aufgelöst wurde.

Der Versuch, das Reaktionsprodukt mit Wasser zu zersetzen, lieferte nur Spuren von Äthylphosphin und liess keine Veränderung des Kolbeninhaltes erkennen.

Auch mit Dichlorbutan und Dichlorbuten reagierte das Reaktionsprodukt nicht.

7. Zur Grignardierung von 1,4-Dichlor-Buten-2

a) In Äther

Die Umsetzung von 96 g 1,4-Dichlor-Buten-2 mit 30 g Magnesium in 250 ccm Äther konnte nur schwer in Gang gebracht werden. Zweckmässigerweise wurden die Magnesiumspäne zuerst mit Salzsäure angeätzt, mit Wasser und Aceton gewaschen und ein kleiner Teil davon mit Jod behandelt.

Bei der Temperatur des siedenden Äthers wurde dann die Reaktion mit Hilfe von Methyljodid gestartet. Zu ihrer Weiterführung mit Dichlorbuten musste ständig erwärmt werden.

Nach kurzer Zeit fiel ein Teil der Dimagnesiumverbindung des Dichlorbutens als gelblicher Niederschlag aus und konnte auch durch Zugabe von Äther nicht mehr in Lösung gebracht werden.

Nach Zugabe des gesamten Dichlorbutens wurde noch eine Stunde unter Rühren am Rückfluss zur Vervollständigung der Reaktion gekocht.

Zum Nachweis der entstandenen Dimagnesiumverbindung wurde dem Reaktionskolben eine Probe entnommen und durch Zersetzung halogenfreies Buten erhalten.

b) In Tetrahydrofuran

Wesentlich besser lässt sich das Dichlorbuten in Tetrahydrofuran mit Magnesium, das hier keiner Vorbehandlung bedarf, zur Umsetzung bringen.

Die Reaktion lief spontan, so dass gelegentlich gekühlt werden musste, lediglich gegen Ende war eine Verzögerung zu erkennen. Die entstandene Dimagnesiumverbindung ist in Tetrahydrofuran im 4-6fachen ihres Volumens löslich.

Die Zersetzung einer Probe mit Wasser ergab ebenfalls Buten.

8. Reaktion von 2-Butenyl-1,4-Dimagnesium-Chlorid mit Dichlor-Äthylphosphin

a) In Äther

Zu einer aus 86 g Dichlorbuten gewonnenen ätherischen Suspension der Dimagnesiumverbindung wurde im Verlauf von $3\frac{1}{2}$ Stunden eine Lösung von 45 g Dichlor-Äthylphosphin im 3fachen Volumen Äther unter Eiskühlung zuge- tropft. Gleichzeitig wurde lebhaft gerührt und Stickstoff durch die Apparatur ge- leitet. Nach Zugabe des gesamten Dichlor-Äthylphosphins wurde noch eine Stunde am Rückfluss gekocht.

Da eine sichtbare Änderung nicht eingetreten war, wurde dem Reaktions- kolben eine Probe entnommen und mit Wasser zersetzt, wobei sofort ein röt- licher Niederschlag von charakteristischen Zersetzungsprodukten des eingesetz- ten Dichlor-Äthylphosphins ausfiel und Buten entstand, was darauf schliessen lässt, dass das Gemisch zumindest unvollkommen reagiert hatte.

Der im Reaktionsgemisch befindliche Äther wurde nun im Vakuum entfernt und der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei ging bei $25^\circ/15-20$ mm ein Destillat über, das an der Luft rauchte und den Geruch des Dichlor-Äthylphosphins besass. Die Fraktion wurde nun im Stickstoffstrom bei Normaldruck erneut destilliert. Bei $110-112^\circ$ gingen ca 25 ccm einer Flüssigkeit über, die sich bei einer näheren Untersuchung als Dichlor-Äthyl-Phosphin erwies, welches an der Umsetzung nicht teilgenommen hatte.

Das eigentliche Reaktionsprodukt, welches nach Verdampfen des Äthers im Reaktionskolben verblieb, stellte eine zähe gelb gefärbte Substanz dar, die sich auch im Vakuum nicht destillieren liess, sondern sich bei 70° Badtemperatur zu zersetzen begann.

b) In Tetrahydrofuran

Zu der eisgekühlten Dimagnesiumverbindung aus 110 g Dichlorbuten in 400 ccm Tetrahydrofuran wurde im Stickstoffstrom unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 57,5 g Dichlor-Äthylphosphin im 3fachen Volumen Tetrahydrofuran innerhalb 4½ Stunden zugetropft. Nach kurzer Zeit fiel ein weisser Niederschlag von Magnesiumsalzen aus, der eine Verdünnung des Kolbeninhaltes mit weiteren 600 ccm Tetrahydrofuran nötig machte, um eine gute Durchmischung der Reaktionskomponenten durch das Rührwerk zu gewährleisten.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine Stunde am Rückfluss erwärmt.

Der entstandene Niederschlag wurde sodann in einer Stickstoffatmosphäre abgenutscht und aus dem Filtrat Tetrahydrofuran abdestilliert, das bei einer konstanten Temperatur von 65° überging. Hierbei fielen erneut anorganische Magnesiumsalze aus, die wiederum abgenutscht wurden. Als das Thermometer beim Lösungsmittelentzug auf 70° anstieg, wurde, um einer möglichen Zersetzung vorzubeugen, am Hochvakuum weiterdestilliert. Bei Entfernung der letzten Lösungsmittelreste wurde der Rückstand immer viskoser und verwandelte sich schliesslich unter Aufblähung in eine gelbe schwammige Masse, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit einer weiteren Untersuchung entzog.

In der Vorlage sammelten sich bei dieser Hochvakuumdestillation ca 20-25 ccm eines wasserklaren Destillates, welches erneut unter Normaldruck fraktioniert wurde.

Hierbei wurden drei Fraktionen erhalten:

F₁: Sdgr. 60 - 65° (11 ccm)

F₂: Sdgr. 130 - 150° (5 ccm)

F₃: Sdgr. 150 - 155° (9 ccm)

Ein Rückstand hinterblieb praktisch nicht.

Untersuchung der Fraktionen:

a) Die Fraktion F₁ erwies sich im wesentlichen als Tetrahydrofuran, das mit dem stark flüchtigen und nicht vollständig umgesetzten Dichlor-Äthylphosphin verunreinigt war.

Die qualitative Analyse ergab eine positive Reaktion von Chlor und Phosphor. Mit Brom trat nur eine relativ schwache Reaktion ein.

Die Fraktion war wasserlöslich.

b) Bei F_2 liess die qualitative Analyse ebenfalls noch eine schwache Verunreinigung mit Dichlor-Äthylphosphin erkennen, während F_3 praktisch keinen Phosphor mehr enthielt.

Den Fraktionen F_2 und F_3 war gemeinsam:

Die stark positive Reaktion auf Chlor, die augenblickliche Aufnahme von Brom unter Entfärbung, Wasserunlöslichkeit und eine grössere Dichte als Wasser.

Es handelte sich somit um nicht grignardierte Dichlorbuten, eine Tatsache, die sich auch mit der Beobachtung deckt, dass die Umsetzung des Dichlorbutens mit Magnesium gegen Ende nur mehr langsam verlief.

Aus keiner der drei Fraktionen konnte durch Fällen mit Methyljodid ein Phosphoniumsalz erhalten werden, wie es bei Anwesenheit eines phosphorhaltigen Ringes zu erwarten wäre.

Der Versuch wurde wiederholt und nach Entfernung der Magnesiumsalze und teilweisem Entzug des Tetrahydrofurans Äther zugegeben, wobei sich ein zähes Öl abschied, das sich bei der Destillation am Hochvakuum genau so verhielt, wie der Lösungsmittelrückstand im vorigen Versuch.

Auch bei der Aufarbeitung des Äther-Tetrahydrofuran-Gemisches konnte die gesuchte Verbindung nicht erhalten werden.

9. Darstellung von P-Äthyl-Phospholidin

Die Umsetzung von 150 g Dichlorbutan mit 60 g Magnesium lief in Äther ohne Schwierigkeiten ab und lieferte die gewünschte Grignardverbindung.

Nach beendeter Umsetzung wurde weiter mit 500 ccm Äther verdünnt, um beim nachherigen Ausfällen der Magnesiumsalze im Zuge der folgenden Reaktion eine gute Durchmischung der Komponenten zu gewährleisten.

Nunmehr wurde unter Eiskühlung, kräftigem Rühren und Durchleiten von Stickstoff eine Lösung von 75 g Dichlor-Äthylphosphin (Lit. 6) im 3fachen Volumen Äther im Verlauf von drei Stunden hinzugetropt.

Es trat sofort eine Reaktion ein, gegen deren Ende der Kolbeninhalt breiig wurde.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes hat es sich als zweckmässig erwiesen, die erhaltene breiige Masse am Soxhlet zu extrahieren.

Der Extrakt wurde von Äther befreit und einer zweimaligen Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei wurde schliesslich das gewünschte P-Äthyl-Phospholidin als ein widerlich riechendes Produkt erhalten.

Es geht bei 71-72°/55 mm konstant über und zeigt bei Normaldruck einen Siedepunkt von 142-145°.

Die Ausbeute beträgt ca 22% bezogen auf das eingesetzte Dichlor-Äthylphosphin.

Das so erhaltene P-Äthyl-Phospholidin stellt eine wasserklare Flüssigkeit dar, die an der Luft nicht raucht. Seine Dämpfe verursachen beim Einatmen heftige Kopfschmerzen. Gegenüber Wasser ist es ziemlich beständig und in ihm nicht löslich.

Das Phosphoniumjodid dieser Verbindung wurde wie folgt erhalten:

Zu einer Lösung von 0.8 g P-Äthyl-Phospholidin in 5 ccm Äther gibt man 0.9 g Methyljodid, mit etwas Äther verdünnt, tropfenweise zu, worauf das Phosphoniumsalz sofort ausfällt. (Ohne Lösungsmittel erfolgt die Salzbildung explosionsartig.)

Nach der Fällung wird abgesaugt und da sich das Produkt nicht mehr umkristallisieren lässt, gut mit trockenem Äther gewaschen.

$C_7H_{16}PJ$ (M = 258.09)

Berechnet: J 49.29%

Gefunden: J 48.98%

Das P-Äthyl-Phospholidin-Phosphoniumjodid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich oberhalb 190° langsam zu zersetzen. Auch bei Zimmertemperatur färbt es sich nach einiger Zeit unter Zersetzung gelb.

In analoger Weise erhält man mit Äthyljodid das Äthyl-Phosphoniumjodid des P-Äthyl-Phospholidins, dessen Fällung aus der ätherischen Lösung etwas langsamer vonstatten geht. In seinem Verhalten schliesst es sich in jeder Beziehung dem des Methyl-Phosphoniumjodids an.

10. Versuch zur Dehydrierung von P-Äthyl-Phospholidin an seinem Siedepunkt

3.4 g P-Äthyl-Phospholidin wurden in einem 50 ccm-Mikrokolben mit aufgesetztem Rückflusskühler mit 0.3 g eines von der Firma Degussa (Hanau) zur Verfügung gestellten Dehydrierungskatalysators auf seinen Siedepunkt erhitzt. Gleichzeitig wurde ein Stickstoffstrom durch den Reaktionskolben und den Rückflusskühler über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle in ein mit Kupferoxyd gefülltes und auf Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr geleitet, an das ein Chlormagnesiumrohr angeschlossen war, um im Falle einer Wasserstoffabspaltung das entstehende Wasser quantitativ bestimmen zu können.

Nach mehrstündigem Erhitzen war jedoch keinerlei abgespaltener Wasserstoff festzustellen.

Die mehrfache Wiederholung des Versuches, bei der die Katalysatormenge erhöht wurde, führte ebenfalls nicht zu einer Dehydrierung, so dass der Versuch in der Gasphase durchgeführt werden musste.

11. Versuch zur Dehydrierung von P-Äthyl-Phospholidin in der Gasphase

Zu dem Versuch wurde folgende Apparatur verwendet:

Auf einem 50 ccm-Mikrokolben, der seitlich mit einem Gaseinleitungsrohr für den als Trägergas verwendeten Stickstoff versehen war, befand sich ein Reaktionsrohr von 30 cm Länge und einem Durchmesser von 12 mm, das durch einen regulierbaren elektrischen Ofen geführt wurde. Das Rohr war mit ausgegluhter Asbestwolle, auf die, der schon im vorhergehenden Versuch verwendete Dehydrierungskatalysator aufgestreut war, beschickt.

An dem oberen, aus dem Ofen herausragenden Ende des Reaktionsrohres befand sich seitlich ein Ansatzstück von 4 mm Durchmesser, das in einem Abstand von 6 cm von dem Ofen wieder senkrecht nach unten in den Reaktionskolben führte und gegen diesen mit einem Hahn verschliessbar war. Über seinen oberen Teil war ein Kühlschweinchen gezogen, unterhalb welchem eine Verzweigung in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle und von dort in ein mit Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr mit angeschlossenem Chlorcalciumrohr führte.

Auf diese Weise konnten die, durch die Wasserkühlung des Kühlschweinchens kondensierbaren Anteile dem Reaktionskolben wieder zugeführt und so ein Umlauf erzielt werden, während die nicht kondensierbaren Dämpfe in der Kühlfalle ausgefroren wurden und der abgespaltene Wasserstoff durch das Trägergas in das Verbrennungsrohr gelangte. Das hier entstehende Wasser konnte dann in dem Chlorcalciumrohr quantitativ bestimmt werden.

Zur Durchführung des Versuches musste der Kontaktofen zunächst auf eine Temperatur von 200° aufgeheizt und die Apparatur mittels eines Stromes von gereinigtem Stickstoff von Luftsauerstoff und dem aus der Kontaktmasse stammenden Wasser befreit werden.

Unter Aufrechterhaltung eines mässigen Stickstoffstromes wurde sodann die im Reaktionskolben befindliche Menge von 3.9 g P-Äthyl-Phospholidin mit einem Ölbad zum Sieden erhitzt.

Bei einer Laufzeit von 2-3 Stunden konnte jedoch keinerlei Wasserbildung beobachtet werden, d.h. es trat nur Rücklauf ein.

Auch bei der schrittweisen Erhöhung der Kontakttemperatur von 50 zu 50° konnte bei ebenfalls jeweils 2-3stündiger Laufzeit keine Wasserbildung festgestellt werden.

Erst bei 450° trat eine ziemlich lebhaftere Reaktion ein, die an der Verfärbung und an der Wasserabscheidung im Ansatz des Chlorcalciumrohres erkennbar war. Nach ca $2\frac{1}{2}$ Stunden hinterblieben im Reaktionskolben etwa 2 g eines dunkel gefärbten Rückstandes von Zersetzungsprodukten.

In der Kühlfalle sammelten sich ungefähr 1.5 ccm eines gelblichen Destillates, aus dem nach Entfernung des Kühlgefäßes, das flüssige Luft enthielt, weit unter 0° unter Aufsieden ein Gas entwich, das durch Einleiten in eine Silbernitratlösung sofort Silber abschied und dadurch als Phosphin identifiziert wurde.

Nach völliger Entfernung des Phosphins hinterblieben in der Falle ca 0.4 ccm einer gelblichen Flüssigkeit, die einer Mikrodestillation unterworfen wurde. Hierbei gingen etwa 50-70 mg einer Substanz über, deren Siedegrenzen zwischen 135 und 143° liegen, und die durch Bildung ihres Phosponiumsalzes als P-Äthyl-Phospholidin identifiziert werden konnte.

Im Chlorcalciumrohr wurden 0.657 g Wasser absorbiert. Das entspricht 59% der für die Bildung von 3.7 g P-Äthyl-Phosphol aus 3.9 g P-Äthyl-Phospholidin an abzusplattendem Wasserstoff.

Literaturverzeichnis

- | | |
|---|---|
| 1) H. V. A. Bricoe und J. B. Peel | J. chem. Soc. 1928, 1741-47 |
| 2) C. Mannich | C. 1935 II ₁ , 694 |
| 3) Hirenda Nath Das-Cupta | C. 1938 I ₁ , 597
C. 1937 II ₂ , 2347 |
| 4) J. Messinger und C. Engels | B. <u>21</u> , 326 u. 1888, 2919 |
| 5) J. K. Jurjew | B. <u>69</u> , 440 (1936),
B. <u>69</u> , 2492, 1944 (1936) |
| 6) M. S. Kharasch | J. org. Chem. <u>14</u> _I , 429 |
| 7) G. Grüttner und M. Wiernik | B. <u>48</u> , 1473 (1915) |
| 8) G. Grüttner und E. Krause | B. <u>49</u> , 437 (1916) |
| 9) J. Goubeau und H. Pajenkamp | C. A. 1950, 4410 e
Acta Phys. Austriaca <u>3</u> , 283-95 (1949) |
| 10) G. Grüttner und S. Gilpert | B. <u>47</u> , 177 (1914) |
| 11) R. Ya. Levina und V. R. Skvarchenko | C. A. 1952, 3941 i |
| 12) E. V. Zappi | Bl. <u>19</u> , 290 (1916) Bl. <u>49</u> , 366 (1931) |
| 13) F. G. Hollimann und F. G. Mann | J. chem. Soc. 1943, 547 |
| 14) V. Auger | Compt. rend. <u>139</u> , 640 |
| 15) A. W. Hofmann | B. <u>4</u> , 430 (1871) |
| 16) R. Willstätter und W. Heubner | B. <u>40</u> , 3871 u. Beil. <u>1</u> , 769 |
| 17) C. Keagle und W. Hartung | J. am. chem. Soc. <u>68</u> , 1608-10 (1946) |
| 18) A. W. Hofmann | B. <u>4</u> , 605 (1871). |

II. Teil

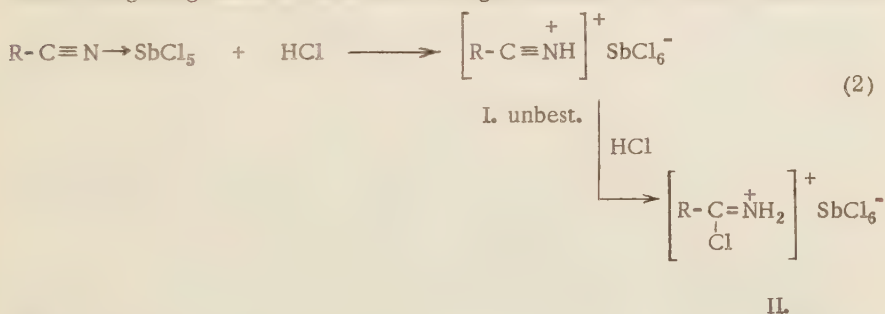
Untersuchungen über Nitriliumsalze

ZUR EINFÜHRUNG

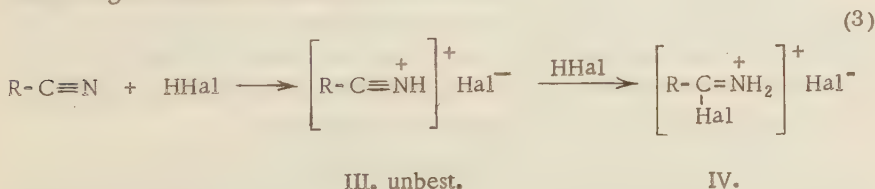
In ihren Arbeiten zur Strukturaufklärung der Nitriliumsalze und der Nitril-dihydrohalogenide hatten F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) stabile Nitriliumsalze nur mit komplexen Anionen (z.B. dem Hexachloroantimonat) und bei Besetzung des Stickstoffes mit organischen Resten erhalten. Ihre Darstellung gelingt nach folgender Gleichung:



Kommt der stabilisierende Einfluss des Substituenten am Stickstoff in Fortfall, d.h. setzt man ein Nitriladdukt eines Komplexbildners mit Halogenwasserstoff um, so entsteht, wie die genannten Autoren bei der Umsetzung von Benzonitril-Antimonpentachlorid-Addukt mit Chlorwasserstoff zeigten, ein Nitril-dihydrohalogenid, dem sie aufgrund ihrer Studien Formel II zuschrieben. Die Reaktion geht also in diesem Falle über die Stufe des Nitriliumsalzes hinaus und führt unter Anlagerung eines zweiten Mols Halogenwasserstoff zu einem Imoniumsalz.



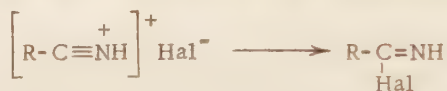
Ebenfalls zu einem Imoniumsalz gelangt man, wenn man das komplexe Anion durch ein einfaches ersetzt, also z.B. Benzonitril der direkten Einwirkung von Halogenwasserstoff aussetzt:



Das erhaltene Salz IV ist zudem infolge Fehlens des komplexen Anions wesentlich unbeständiger als im vorangehend besprochenen Fall (II).

Diese Tatsachen führten F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) zunächst zu dem Schluss, dass Nitriliumsalze infolge der starken Anlagerungstendenz der $C\equiv N$ -Bindung weitgehend unbeständige Substanzen darstellen und nur bei Vorliegen komplexer Anionen und bei Besetzung des Stickstoffes mit organischen Resten stabil sind.

Ist jedoch das Anion nicht komplex und zur Anlagerung an die $C\equiv N$ -Dreifachbindung befähigt, so tritt sofort Assoziation zu den Carbonsäure-imid-Derivaten ein:



Diese sind jedoch viel stärkere Basen als die Nitrile und setzen infolgedessen aus einem zweiten Molekül des Nitriliumsalzes die Base in Freiheit, so dass insgesamt eine Disproportionierungs-Reaktion in folgendem Sinn zustande kommt:



V.

Die entstehenden Imoniumsalze (V) sind somit möglicherweise die einzigen beständigen Derivate der am Stickstoff nicht substituierten Imidchloride. Sie sind aber nicht mehr als Nitriliumsalze anzusprechen.

Dieser Hypothese stand aber das Ergebnis einer späteren Arbeit von F. KLAGES und R. RUHNAU (Lit. 2) entgegen, in der es nicht nur gelungen war, ein Benzotrinitilium-hexachlorostannat in Substanz zu erhalten, sondern auch seine Salznatur mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen eindeutig zu beweisen.

Die sich scheinbar widersprechenden Befunde über die Existenz von Nitriliumsalzen legen die Vermutung nahe, dass die Tendenz eines solchen Salzes zur weiteren Chlorwasserstoffaufnahme bzw. zur Disproportionierung abhängig ist von der polarisierenden Wirkung des Anions und möglicherweise auch von der Natur des am Nitrilkohlenstoff haftenden organischen Restes.

Diese Hinweise bildeten den Ausgangspunkt für eine erneute Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse dieser Verbindungen in der vorliegenden Arbeit, die auf Anregung von Herrn Prof. Dr. F. Klages am hiesigen Institut ausgeführt wurde.

THEORETISCHER TEIL

I. Addukte von Nitrilen

1. Wahl der Ausgangsverbindungen

Da Imidchloride, in denen der Stickstoff kein Alkyl trägt, nicht bekannt sind, standen als Ausgangssubstanzen für die Darstellung von Nitriliumsalzen, deren Stickstoff mit Wasserstoff besetzt ist, nur die Addukte von Nitrilen mit komplexbildenden Metallhalogeniden zur Verfügung, die im Sinne folgender Gleichung in Nitriliumsalze überführbar sein sollten:



Aufgrund der in der Einleitung angeführten Tatsachen erschien es zweckmässig, für die Gewinnung derartiger Addukte einige, verschieden gebaute Nitrile und mehrere anorganische Komplexbildner in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. — Bei den Nitrilen entschieden wir uns erstens für Acetonitril, in dem ausser dem Hyperkonjugationseffekt keine Beeinflussung der $-\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppierung durch den Methylrest stattfindet; zum zweiten für Benzonitril, in dem eine Wechselwirkung zwischen Kern und Cyangruppe möglich ist. Als drittes wählten wir das p-Nitrobenzonitril, in dem infolge der Mesomeriewirkung der Nitrogruppe eine verminderte Basizität des Nitrilstickstoffes und damit eine geringere Reaktionsfähigkeit desselben zu erwarten war.

Unter den Komplexbildnern schien das Antimonpentachlorid sehr geeignet. Seine grosse Neigung zum Übergang in das Hexachloroantimonat hatte bereits die Darstellung nicht tertiärer Oxoniumsalze (Lit. 3) gestattet. Ferner wurde Zinn(IV)-chlorid herangezogen, von dem schon ein Nitriliumsalz dieser Art bekannt war. Schliesslich fanden noch Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid Verwendung. Wie F. KLAGES und Mitarbeiter (Lit. 3) zeigten, stehen diese Verbindungen in ihrem Komplexbildungsvermögen bei der Bildung von Oxoniumsalzen zwischen Antimonpenta- und Zinn(IV)-chlorid. Ausserdem war es bereits H. MEERWEIN (Lit. 4) gelungen, eine grössere Anzahl N-alkylierter Nitriliumsalze mit Tetrachloroferrat- und aluminatanionen zu erhalten.

2. Addukte mit Antimonpentachlorid und Zinn(IV)-chlorid

Die Addukte der genannten Nitrile mit Antimonpentachlorid und Zinn(IV)-chlorid können meist durch langsames Zusammengeben äquimolekularer Mengen der in Methylenchlorid oder Äthylenchlorid gelösten Reaktionskomponenten

erhalten werden. Lediglich bei der Darstellung der Addukte des p-Nitrobenzonitrils muss stets mit erheblichem Überschuss des Metallhalogenids gearbeitet werden, um eine vollständige Reaktion zu erzielen. Hierdurch kommt die, durch den mesomeren Effekt der Nitrogruppe, verminderte Reaktionsfähigkeit des Nitrilstickstoffes im p-Nitro-benzonitril zum Ausdruck.

3. Nitriladdukte mit Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid

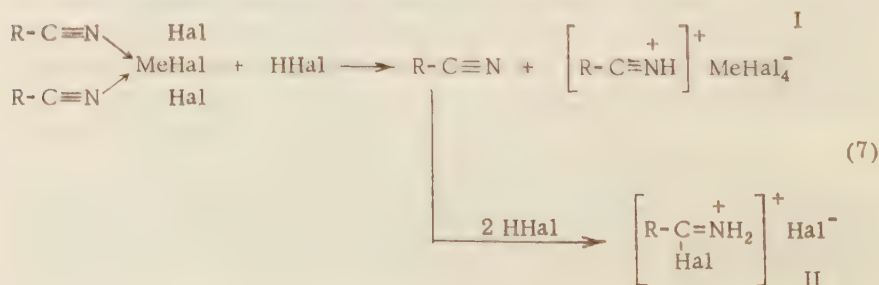
Die Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Nitriladdukte des Eisen(III)- und Aluminiumchlorids sind grundsätzlich die gleichen, wie die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen. Lediglich die Löslichkeit der Metallchloride in den erwähnten Lösungsmitteln ist wesentlich geringer, so dass man gezwungen ist, hier in Suspension zu arbeiten.

In scharfem Gegensatz zu Antimonpentachlorid und Zinn(IV)-chlorid, welche bei der Adduktbildung ihre Koordinationszahlen nicht überschreiten, steht das Verhalten von Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid. Die beiden letztgenannten Metallhalogenide addieren auch bei Zugabe äquimolarer Mengen der Reaktionskomponenten stets zwei Moleküle Nitril unter Bildung von Dinitriladdukten, wobei naturgemäss die Hälfte des eingesetzten Metallchlorids nicht umgesetzt zurückbleibt.

In den Dinitriladdukten sind beide Nitrilmoleküle so fest gebunden, dass es nicht gelingt, eines davon im Hochvakuum ohne Zersetzung des ganzen Moleküls abzuspalten und damit zu einem Mononitriladdukt zu gelangen, welches für die weitere Umsetzung mit Halogenwasserstoff zu dem gewünschten Nitriliumsalz benötigt wird.

Bei der Behandlung eines Dinitriladduktes mit Halogenwasserstoff ist die Bildung eines Nitriliumsalzes des Typus I nur dann möglich, wenn gleichzeitig eines der beiden Nitrilmoleküle abgespalten wird.

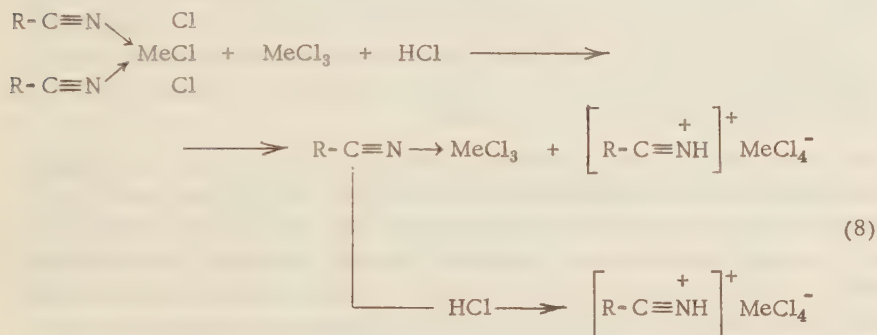
Letzteres ist aber dann in der Lage, mit dem im Überschuss vorhandenen Halogenwasserstoff seinerseits ein Imoniumsalz (II) zu bilden:



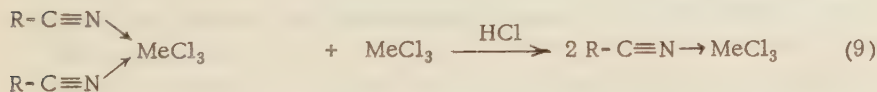
Es musste somit ein Substanzgemisch entstehen, dessen Trennung aufgrund der gemachten Erfahrungen unmöglich schien.

Die Darstellung der gewünschten Mononitriladdukte des Eisen- und Aluminiumchlorids gelang schliesslich mit Hilfe einer Reaktion, die bereits zu den Nitriliumsalzen führen sollte, jedoch bei ersteren stehen bleibt und deshalb bereits hier besprochen werden soll.

Gibt man gemäss obiger Überlegung Nitril und Metallhalogenid im Molverhältnis 1 : 1 zusammen, so wird zunächst unter Bildung des Dinitriladduktes nur die Hälfte des eingesetzten Metallhalogenids umgesetzt. Bei der anschliessenden Behandlung des Reaktionsgemisches mit Chlorwasserstoff sollte dann das abgespaltene Nitrilmolekül von dem restlichen Metallhalogenid unter Adduktbildung und mit überschüssigem Chlorwasserstoff ebenfalls zum Nitriliumsalz umgesetzt werden.



Bei der Durchführung des Versuches stellt man auch tatsächlich eine Auflösung der ungelöst gebliebenen Hälfte des Metallhalogenids fest. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab aber in allen Fällen, dass lediglich unter Abfangen des abgespaltenen Nitrils die Bildung des Monoadduktes stattgefunden hatte.



Die Ablösung eines der beiden Nitrilmoleküle von den Dinitriladdukten des Eisen(III)-chlorids und des Aluminiumchlorids scheint demnach nur unter dem katalytischen Einfluss von Chlorwasserstoff zu verlaufen.

4. Eigenschaften der Addukte

Von den physikalischen Eigenschaften der bereits bei der Darstellung in hoher Reinheit anfallenden Addukte ist die bemerkenswerteste das gute Kristallisationsvermögen aller Mononitriladdukte und der Dinitriladdukte des Zinn(IV)-chlorids, in denen die Koordinationszahl mit der des Anions übereinstimmt. Dem gegenüber ist die geringe Tendenz zur Kristallbildung der Dinitrilverbindungen des Aluminium- und Eisen(III)-chlorids hervorzuheben. Sinngemäss liegen die Löslichkeitsverhältnisse umgekehrt. Während die erstgenannte Gruppe in den verwendeten Lösungsmitteln durchweg eine sehr geringe Löslichkeit besitzt, können letztere nur aus Äthylchlorid in Form feinsten Kristallpulver erhalten werden. Aus anderen Lösungsmitteln sind sie auch bei hoher Konzentration und starkem Abkühlen nicht mehr in fester Form erhältlich.

Diesem Verhalten entspricht weiterhin die Tatsache, dass die Mononitriladdukte stets einen höheren Schmelzpunkt aufweisen als ihre Dinitrilanaloga, was z.B. beim Acetonitril besonders deutlich in Erscheinung tritt. Abgesehen von gelegentlich leichter Gelbfärbung treten intensive Färbungen nur bei den Verbindungen des Eisen(III)-chlorids auf und zwar gelb bis gelbgrün bei den Mono- und tiefrot bei den Dinitriladdukten.

In chemischer Hinsicht sind die Addukte durch ihre grosse Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit ausgezeichnet. Ihre Beständigkeit unter Luftausschluss ist sehr verschieden. Während die Addukte des Aluminiumchlorids bei Zimmertemperatur längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden können, stellen die entsprechenden Verbindungen des Eisen(III)-chlorids sehr zerfliessliche Substanzen dar. Schliesslich sind die Additionsverbindungen des Antimonpentachlorids und des Zinn(IV)-chlorids nur unterhalb 40° längere Zeit haltbar. Mit Wasser werden sämtliche Addukte unter Rückbildung des Nitrils augenblicklich zersetzt.

5. Gemischte Addukte

Die Mononitriladdukte des Eisen- und Aluminiumchlorids unterscheiden sich von allen anderen bisher erhaltenen Verbindungen dieser Art durch eine Eigenschaft, die Anlass zur Bildung einiger wegen ihrer Zusammensetzung bemerkenswerter Verbindungen ist.

Bereits die augenblickliche Rückbildung der Dinitriladdukte bei der Behandlung der Monoverbindungen mit überschüssigem Nitril liess eine ausgeprägte Additionstendenz dieser Substanzen erkennen. Dieses Anlagerungsbestreben beschränkt sich nicht nur auf Nitrile, sondern tritt auch bei anderen nucleophil reagierenden Substanzen in Erscheinung. Z.B. erhält

man beim Übergießen des Monobenzonitril-Aluminiumchlorid-Adduktes mit Äther unter geringer Wärmetönung ein Ätherat, das ähnlich schlecht zur Kristallisation zu bringen ist wie die Dinitriladdukte. Die Bindung des Äthermoleküls an das Addukt ist hierbei schon ziemlich locker, so dass es sich unterhalb -20° ohne weitergehende Zersetzung im Hochvakuum wieder abspalten lässt (s. S. 30).

Ein anderes gemischtes Addukt wird erhalten, wenn man das Monobenzonitril-Aluminiumchlorid-Addukt mit Nitrobenzol umsetzt. Hier ist die Bindung des Nitrobenzols an das Addukt bereits so schwach, dass sich die erhaltene Substanz nur noch bei -80° mit Methylenchlorid ohne Zersetzung auswaschen lässt.

Eine weitere interessante Eigenschaft der Addukte ist die Tendenz zur **solvatbildung mit Lösungsmitteln**.

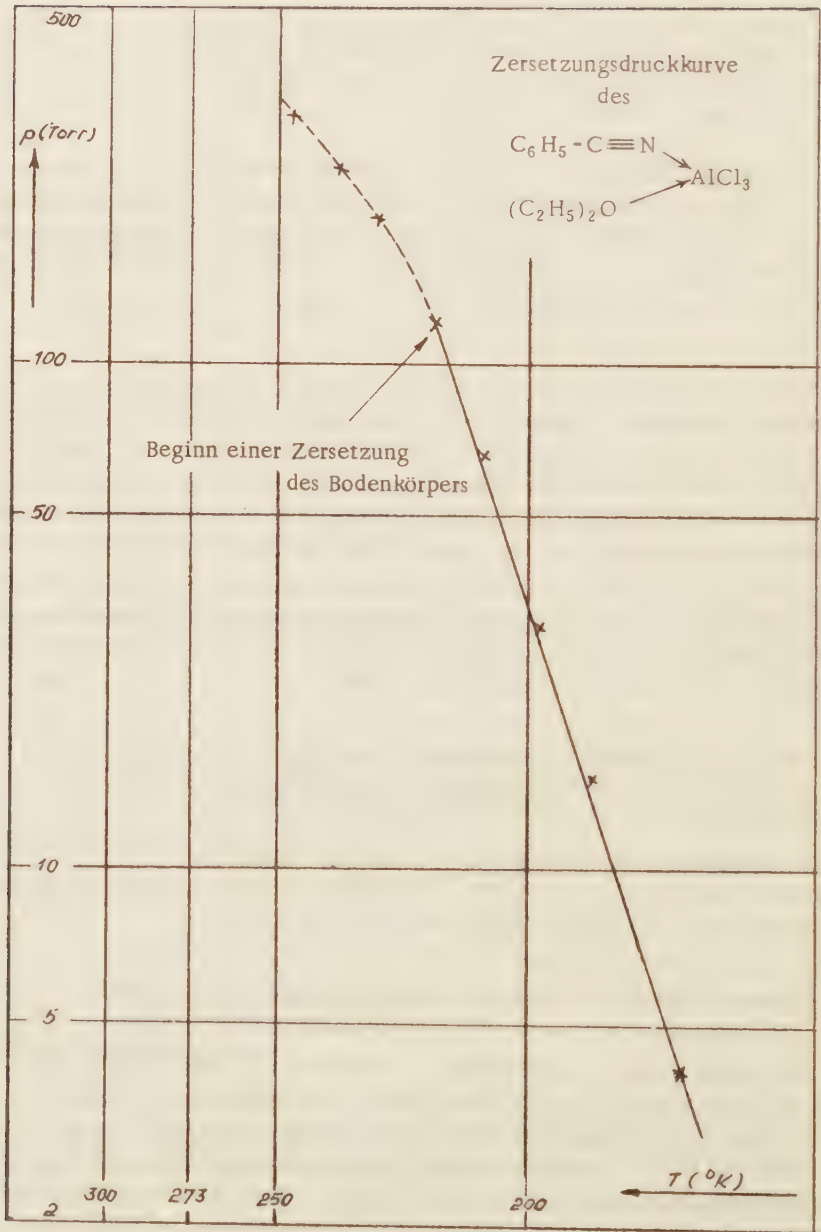
Naturgemäss sind die Solvate noch unbeständiger als die gemischten Addukte. Immerhin wurde bei der Behandlung des Monobenzonitril-Eisenchlorid-Adduktes mit Äthylenchlorid ein gut kristallisiertes Mischkristallisat mit dem Molverhältnis 1 : 1 erhalten. Ausserdem scheint auch die analoge Verbindung des Acetonitrils mit Äthylenchlorid ein Solvat mit dem gleichen Molverhältnis zu bilden, das aber so unbeständig ist, dass es nicht mehr unzersetzt isoliert werden kann. — Auch von den Addukten des Zinn(IV)-chlorids mit Acetonitril und p-Nitrobenzonitril konnten Solvate mit je einem Mol Methylenchlorid erhalten werden, wovon letzteres ebenfalls sehr unbeständig ist. Mit Äthylchlorid werden alle erhaltenen Solvate mehr oder weniger rasch zerlegt.

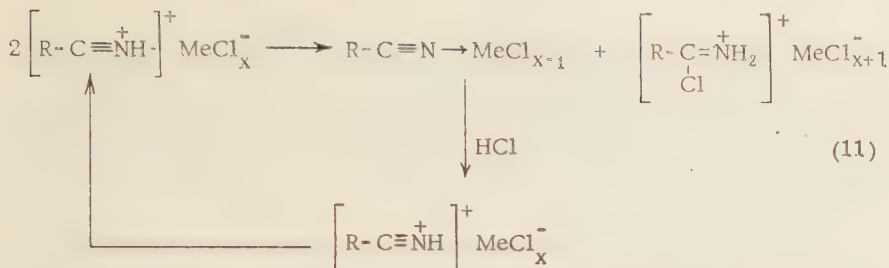
II. Darstellung und Eigenschaften von am Stickstoff nicht substituierten Nitriliumsalzen

In Analogie zu der Darstellungsmethode der Oxoniumsalze nach F. KLAGES und Mitarbeiter (Lit. 3) ist bei der Behandlung von Nitril-Addukten mit Chlorwasserstoff die Bildung von Nitriliumsalzen zu erwarten:



Wie schon erwähnt hatten bereits F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) festgestellt, dass die Reaktion im Falle des Benzonitril-Antimonpentachlorid-Adduktes (bei 0°) nicht auf dieser Stufe stehen bleibt, sondern zum Imoniumsalz führt. Die Reaktion ist als Disproportionierung des unbeständigen Nitriliumsalzes in das energieärmere Imoniumsalz und das Addukt aufzufassen, wobei letzteres dann mit überschüssigem Chlorwasserstoff im gleichen Sinne weiterreagiert:





Andererseits hatten F. KLAGES und R. RUHNAU (Lit. 2) bei der gleichen Temperatur in einer analogen Reaktion das Benzonitrilium-hexachlorostannat erhalten können.

Diese Ergebnisse zeigten, dass bei der Bildung eines Nitriliumsalzes die Art des Komplexbildners einen gewissen Einfluss auszuüben scheint. Die nähere Prüfung ergab jedoch die wichtige Tatsache, dass das Benzonitriliumhexachlorostannat mit Chlorwasserstoff bei 50° ebenfalls zum Imoniumsalz weiterreagiert. Dadurch wurde deutlich, dass die Reaktionstemperatur ein weiterer wichtiger Faktor für die Entstehung eines Nitriliumsalzes ist.

Der Versuch an den Antimonpentachlorid- und Zinn(IV)-chlorid-Addukten des Acetonitrils ergab, dass bei Behandlung mit Chlorwasserstoff in beiden Fällen die Art des Reaktionsproduktes von der Reaktionstemperatur bestimmt wird. Bei -40° bzw. +26° konnten die entsprechenden Nitriliumsalze tatsächlich erhalten werden, während die Erhöhung der Reaktionstemperatur um etwa 50-60° in beiden Fällen zu den Imoniumsalzen führte.

Dagegen lässt sich Benzonitrilium-hexachloroantimonat auch bei Temperaturen unterhalb 0° nicht gewinnen. Von -80 bis -10° findet eine Reaktion zwischen Addukt und Chlorwasserstoff überhaupt nicht statt, während, wie oben erwähnt, bei 0° bereits Imoniumsalzbildung eintritt.

Ganz analog verhält sich das p-Nitrobenzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Addukt. Bis +30° findet hier noch keine Reaktion mit dem Chlorwasserstoff statt, und bei +40° setzt bereits die Bildung des Imoniumsalzes ein. Bei der entsprechenden Antimonverbindung konnte dagegen das Nitriliumsalz wieder erhalten werden (bei 0°).

Versucht man diese Ergebnisse zu ordnen, so ergibt sich bei Konstanzhaltung des Nitriliumkations und Variierung des komplexen Anions, dass sich die Bildungstemperatur der Salze verschiebt und zwar liegt letztere bei Zinn als antimonischem Zentralatom stets höher als bei Antimon. Bei Variation des Nitrils ist eine Zunahme der Stabilität der Nitriliumsalze (wie auch der Imoniumsalze) mit steigender Negativität des Nitrilstickstoffes zu erkennen.

Die Temperaturabhängigkeit der Bildung von Nitriliumsalzen beweist, dass es sich hierbei um eine Zeitreaktion handelt. In der gleichen Weise stellt aber auch die Disproportionierung eines Nitriliumsalzes in Imoniumsalz und Addukt eine Zeitreaktion dar, die in den meisten der untersuchten Fälle aber langsamer läuft als die Bildung des Nitriliumsalzes, wie die höheren Bildungstemperaturen der Imoniumsalze zeigen.

Ausnahmen davon stellen das Benzonitrilium-hexachloroantimonat und das p-Nitrobenzonitrilium-hexachlorostannat dar. Hier verläuft offenbar die Disproportionierungsreaktion schneller, oder zumindest ebenso schnell, als die Bildung der Nitriliumsalze, so dass letztere als Zwischenprodukte nicht mehr gefasst werden können.

Dernach lässt sich ein Nitriliumsalz immer dann isolieren, wenn seine Bildung rascher erfolgt als seine Disproportionierung.

Wie jedoch ein Vergleich der Zersetzungsdruckkurven (s. S. 33-35) der erhaltenen Nitriliumsalze mit denjenigen der zugehörigen Imoniumsalze zeigt, weisen die ersteren stets den höheren Zersetzungsdruck auf. Sie sind daher im Sinne von F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) immer energiereicher als die Disproportionierungsprodukte. Die aufgrund des geringen Tatsachenmaterials aufgestellte Hypothese der genannten Autoren, dass es sich wegen des Energiereichtums um instabile Verbindungen handelt, muss nur insofern revidiert werden, als einige dieser Substanzen infolge der unerwartet langsamen Anlagerung von Chlorwasserstoff metastabil auftreten können. Beweisend für die Metastabilität ist auch die Tatsache, dass es nicht gelingt, beim isothermen Chlorwasserstoff-Entzug des Benzionium-hexachlorostannates das Nitriliumsalz als Zwischenstufe zu fassen. Andererseits disproportioniert das Benzonitrilium-hexachlorostannat bei 60-70° in das Imoniumsalz und das Addukt, eine Reaktion, die ebenfalls die Metastabilität der Nitriliumsalze beweist.

Bereits bei der Besprechung der Nitriladdukte des Eisen- und Aluminiumchlorids wurde erwähnt, dass bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Dinitriladdukte in Anwesenheit von äquimolekularen Mengen Metallchlorid weder Nitrilium- noch Imoniumsalze, sondern ausschliesslich die Monoaddukte gebildet werden. Man muss daher annehmen, dass zwar unter Abspaltung eines Nitrilmoleküls die erwartete Reaktion stattfindet, dass aber das Salz sofort zerfällt und nur das Zerfallsprodukt d.h. das Monoaddukt isoliert werden kann, womit auch erklärt wird, dass der Chlorwasserstoff nicht in die Reaktionsgleichung miteingeht.

Der Frage nach der Ursache dieses Verhaltens kann wohl folgende Deutung zugrunde gelegt werden:

Abb. 1 Zersetzungsdruckkurven

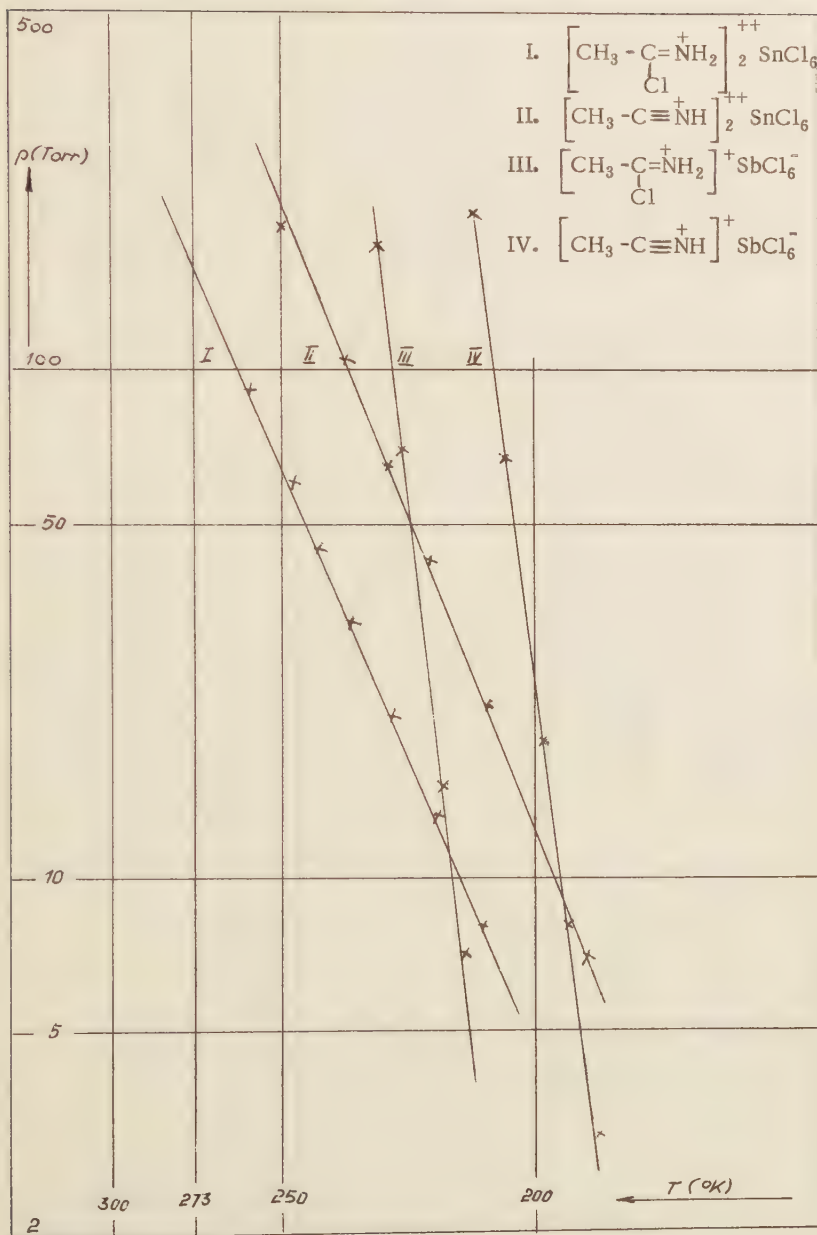


Abb. 2 Zersetzungsdruckkurven

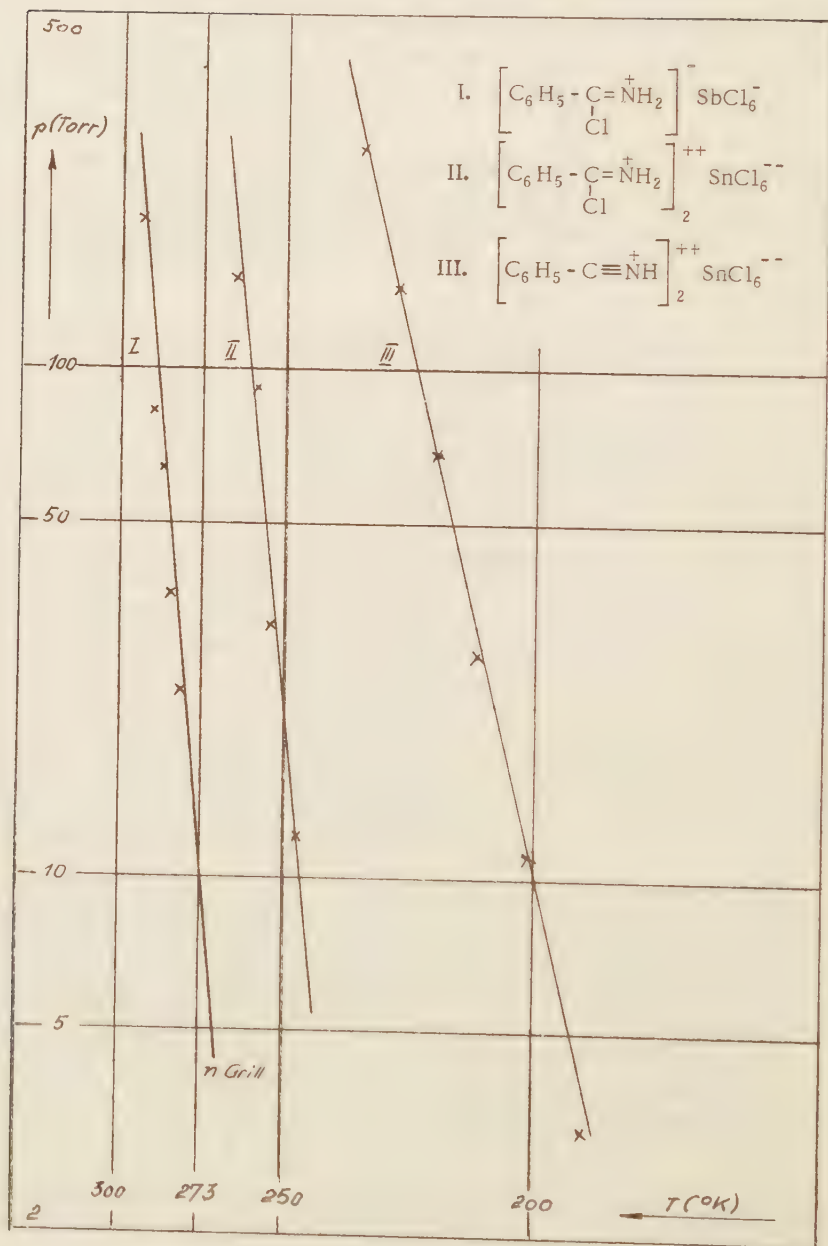
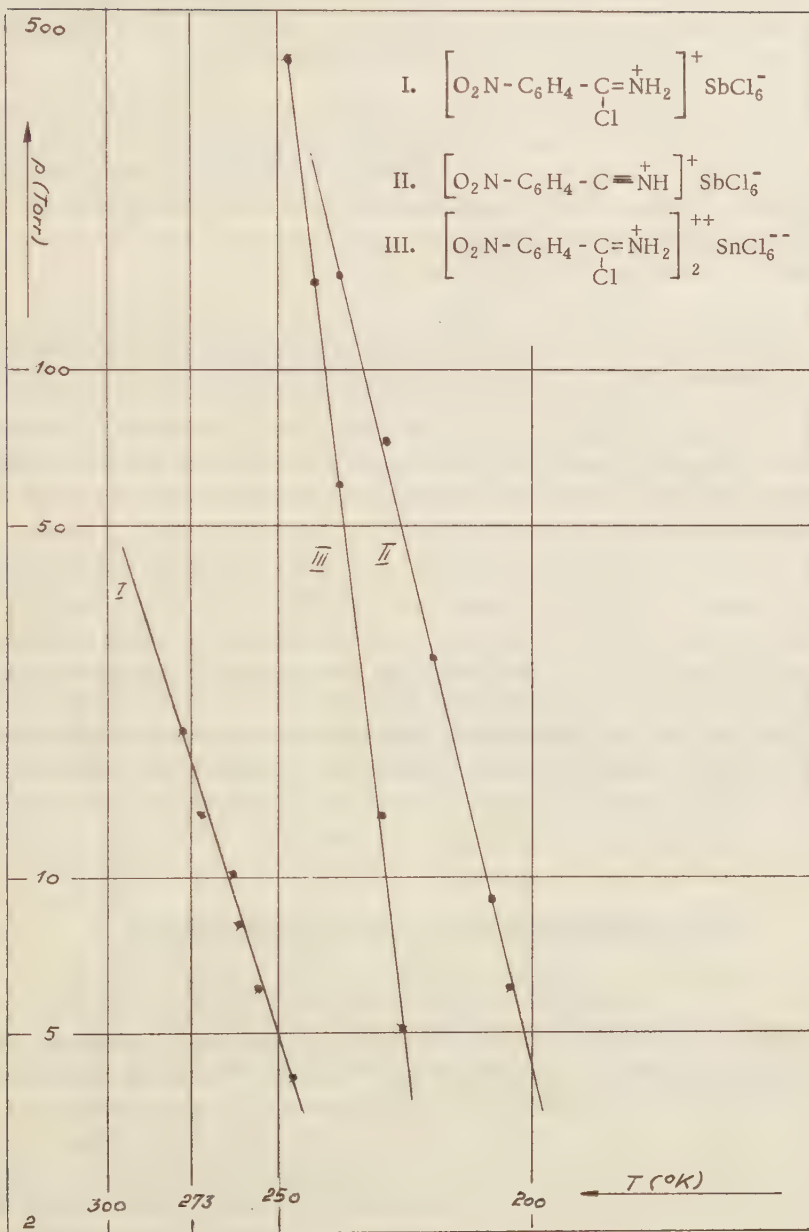


Abb. 3 Zersetzungsdruckkurven



In der Reaktionsgleichung (10) steht auf beiden Seiten eine Additionsverbindung des Komplexbildners. Hieraus folgt, dass die Bildungswärme der Nitriliumsalze nicht von der Bildungsenergie des komplexen Anions, sondern lediglich von der Differenz der Bildungsenergien beider Komplexe abhängt.

Wie F. KLAGES, H. MEURESCH und W. STEPPICH (Lit. 3) in ihren Arbeiten über Oxoniumsalze feststellten, sind einmal die Bildungsenergien des Tetra-chloroaluminat- und des -ferrat-Ions kleiner als diejenige des Hexachloroantimonat-Ions, andererseits ist im Falle des Eisen- und Aluminiumchlorids die Bildung energiearmer Nitriladdukte durch ihre, gegenüber Zinn und Antimon geringeren Ionenradien sehr begünstigt.

Beide Effekte wirken im Sinne einer Verkleinerung des Energieunterschiedes zwischen Addukt und Salz und stellen vielleicht infolge des möglichen Auftretens negativer Bildungswärmen den Grund dafür dar, dass letzteres nicht beständig ist.

In ihren Eigenschaften ähneln die erhaltenen Nitriliumsalze den Addukten. Die meist weissen Verbindungen kristallisieren gut und sind in den verwendeten Lösungsmitteln kaum löslich. Ihre Zersetzungspunkte liegen durchweg tiefer als diejenigen der entsprechenden Addukte.

In chemischer Hinsicht zeigen sie eine grosse Ähnlichkeit mit den Oxoniumsalzen insofern, als infolge der relativ geringen Wärmetönung ihrer Bildungsreaktion letztere deutlich reversibel ist, und daher alle untersuchten Nitriliumsalze schon bei -30° bis -40° eine merkliche Chlorwasserstoff-Tension zeigen, aus deren Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung auf ihre Zersetzungs- bzw. Bildungsenergie geschlossen werden kann. Ohne Zersetzung können sie nur bei Temperaturen unterhalb -50° aufbewahrt und gehandhabt werden. Auch gegenüber Luftfeuchtigkeit sind sie sehr empfindlich.

III. Darstellung und Eigenschaften von Imoniumsalzen

1. Imoniumchloride mit Aryl am Stickstoff

Ausgehend vom N-Phenylbenzimidchlorid (Lit. 5) hatten F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) durch Umsetzung mit Antimonpentachlorid das N-Phenylbenzomitrilium-hexachloroantimonat nach folgender Gleichung erhalten:



In analoger Weise gelangte auch H. MEERWEIN (Lit. 4) zu dem entsprechenden Hexachlorostannat und Tetrachloroaluminat. Schliesslich stellten wir selbst das noch fehlende N-Phenyl-benzonitrilium-tetrachloroferrat dar; die gelbe Verbindung ist aber von geringerer Beständigkeit und nur noch unterhalb -40° längere Zeit haltbar.

Auch diese Verbindungen zeigen das Bestreben, unter Anlagerung von Chlorwasserstoff in Imoniumsalze überzugehen:



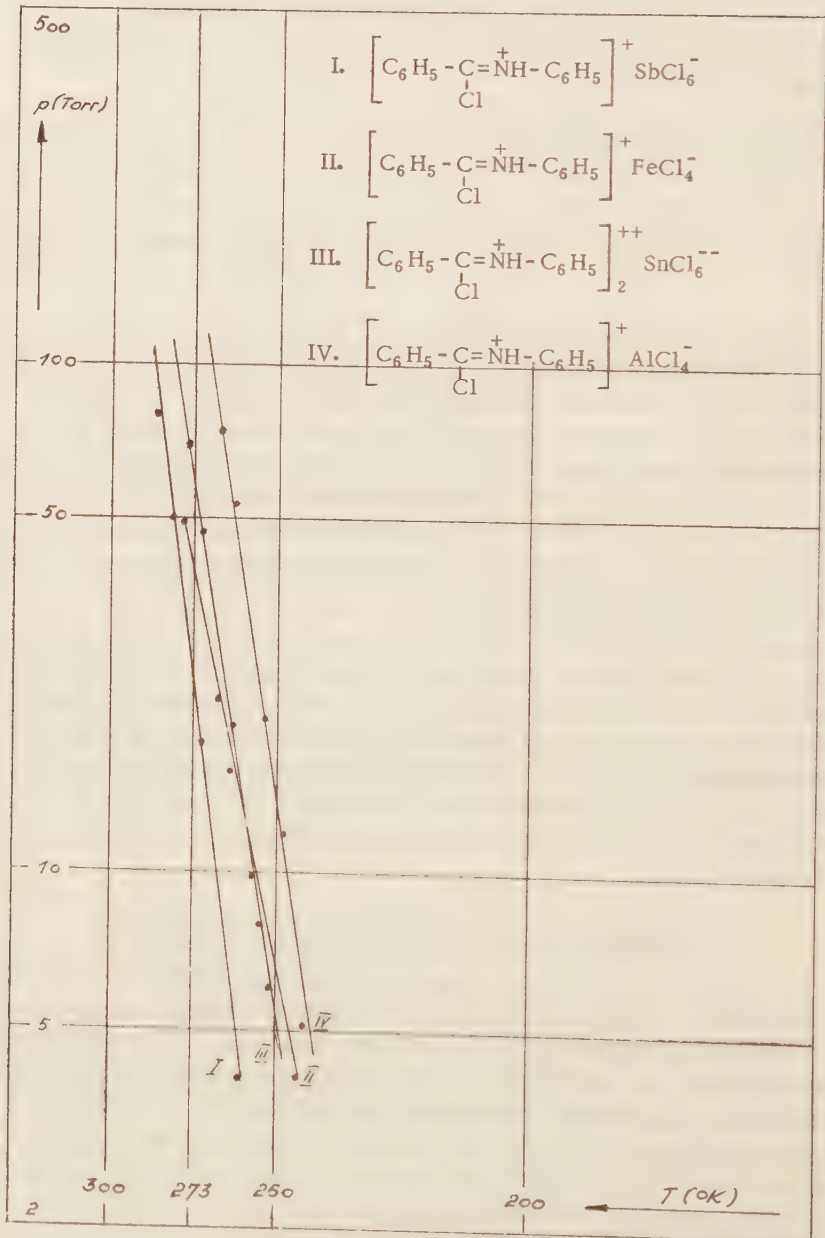
Von den vier genannten Substanzen war bisher allerdings nur das Hexachloroantimonat von F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) in das Imoniumsalz überführt worden. Wie eigene Versuche zeigten gehen auch die übrigen drei Salze bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in die analogen Verbindungen über. Die Reaktion, die in Methyl- nchlorid oder Äthylenchlorid durchgeführt wurde, lief erstaunlicherweise bei 0° und damit bei einer wesentlich tieferen Temperatur, als die Bildung der meisten Imoniumchloride nichtsubstituierter Nitriliumsalze. Lediglich beim N-Phenyl-benzonitrilium-tetrachloroferrat erfolgt der Übergang zum Imoniumchlorid bei 20°.

Die so gewonnenen, mehr oder weniger intensiv gelben Imoniumchloride sind bei Zimmertemperatur unter Luftausschluss beständige Substanzen, die erst oberhalb 50° einen messbaren Chlorwasserstoff-Zersetzungsdruck zeigen (s. S. 38). Ihre Schmelzpunkte liegen mit Ausnahme des Tetrachloroferrates höher als diejenigen der entsprechenden Nitriliumsalze. In Methylenchlorid und besonders in Äthylenchlorid lösen sie sich meist gut und lassen sich daraus in Form schöner und für die ganze Verbindungsklasse charakteristischen Kristallnadelchen umkristallisieren.

2. Imoniumchloride mit Wasserstoff am Stickstoff

Wie einleitend erwähnt, resultieren bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Additionsverbindungen der Nitrile mit den Metallchloriden die Imoniumsalze als stabile Endprodukte. Auch durch Behandlung der Nitriliumsalze mit Chlorwasserstoff sind sie erhältlich. Die Reaktionsbedingungen unter denen sie entstehen sind grundsätzlich die gleichen, wie sie auch für die Bildung der Nitriliumsalze gelten, doch sind ihre Bildungstemperaturen, wie schon mehrfach hervorgehoben meist höher. Die schwach gefärbten und in schönen Nadelchen kristallisierenden Substanzen zeigen wie ihre N-substituierten Analoga eine etwas bessere Löslichkeit und gegenüber den Addukten und Nitriliumsalzen den höchsten Schmelzpunkt. Ihre Neigung zur Hydrolyse ist nur noch gering. Unter Luftausschluss sind sie ohne Zersetzung haltbar.

Abb. 4 Zersetzungsdruckkurven

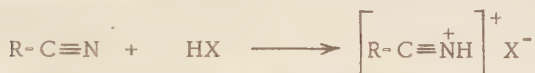


IV. Verhalten einiger Säuren in Benzonitril

Nach den bisher gemachten Erfahrungen ist es nicht verwunderlich, dass bereits F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzonitril ausschliesslich das Nitril-dihydrobromid erhielten, dessen Beständigkeit ausserdem noch sehr gering ist. In diesem Zusammenhang war die Frage von Interesse, in welcher Form diese Verbindungen in dem zugehörigen Nitril selbst als Lösungsmittel vorliegen.

Löst man nämlich eine Säure HX in einem Nitril, so ergeben sich grundsätzlich vier Möglichkeiten für die Art ihres Lösungszustandes:

1. Die Säure löst sich in dem Nitril nicht ionogen auf.
2. Die Lösung erfolgt ähnlich wie in Wasser unter Bildung des Oniumsalzes:



3. Ein Lösungsmittelmolekül nimmt zwei Säuremoleküle auf unter Bildung des Imoniumsalzes:



4. Es kommt zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen dem Nitrilfurnsalz (3.) und dem Imoniumsalz (4.).

Mit Hilfe von kryoskopischen und Leitfähigkeitsmessungen versuchten wir diese Frage aufgrund folgender Überlegung zu klären:

a) Im Vorliegen des Falles 1 verändert sich die Teilchenzahl der Säure HX bei der Lösung nicht, daher ist die aus der kryoskopischen Messung erhaltene und im folgenden mit m_x bezeichnete Molarität gleich der durch die Einwaage gegebenen Molarität m_g , und somit verhält sich $m_x : m_g = 1 : 1$.

b) Im zweiten Falle erhält man pro Mol gelöster Verbindung HX zwei voneinander unabhängige Teilchen; somit ergibt die Messung das halbe Molekulargewicht von HX bzw. die doppelte Molarität und dadurch ein Verhältnis $m_x : m_g = 2 : 1$.

c) Bei Vorliegen der dritten Möglichkeit liefern zwei Moleküle der Verbindung HX zwei voneinander unabhängige Teilchen. Es ergibt sich also wie im Falle 1 ein Verhältnis von $m_x : m_g = 1 : 1$, so dass mit der kryoskopischen Methode allein nicht zwischen den beiden Möglichkeiten unterschieden werden kann.

d) Im Falle 4 sollten sich die Werte zwischen den Grenzfällen 2 und 3 bewegen und mit zunehmender Verdünnung dem Wert 2 zustreben.

Eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den Fällen 1 und 3 boten Leitfähigkeitsmessungen, wie sie auch schon von F. KLAGES und R. RUHNAU (Lit. 2) zur Lösung ähnlicher Fragen herangezogen worden waren.

Beim Vorliegen des Falles 1 war nämlich keine oder nur eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung gegenüber der des reinen Lösungsmittels zu erwarten, während sie sich im Falle 3 in der Grössenordnung derjenigen des als Testsubstanz vermessenen N-Phenyl-benz-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorids bewegen musste.

Die Vermessung der sich in ihrer Stärke deutlich voneinander unterscheidenden Versuchssubstanzen Benzoesäure, Trichloressigsäure, Chlorwasserstoff und Perchlorsäure in Benzonitril als Lösungsmittel lieferte folgende Resultate:

- 1) Das Verhältnis $m_x : m_g$ überschritt in keinem Fall die Zahl 1
- 2) Eine nennenswerte Erhöhung der Leitfähigkeit ist nur bei Perchlorsäure zu beobachten (s. Diagramm S. 41).

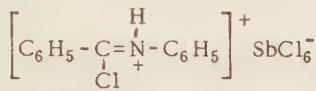
Somit liegt bei den drei zuerst genannten Säuren der als Möglichkeit 1 diskutierte Fall vor, d.h. sie lösen sich ohne Dissoziation in Benzonitril.

Die Nitrile erweisen sich somit im Vergleich zu Wasser als wesentlich schwächer basische Substanzen, denn Chlorwasserstoff wird bekanntlich von Wasser unter vollständiger Dissoziation gelöst.

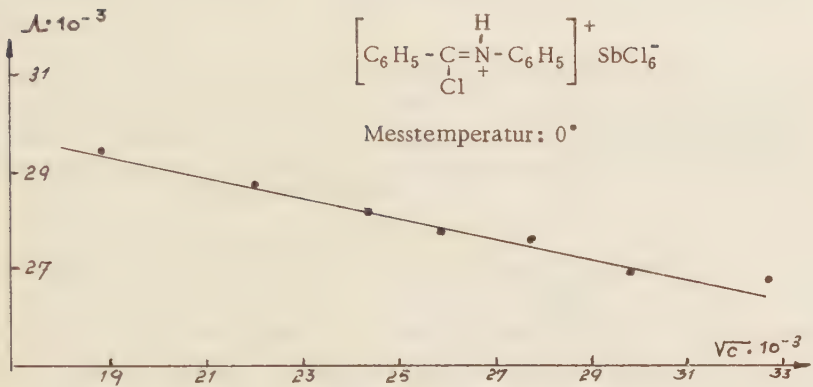
Bei der kryoskopischen Vermessung der Benzoesäure tritt insofern eine Komplikation ein, als im Bereich der 0.3molaren Lösung ein m_x/m_g -Verhältnis kleiner als eins und zwar ziemlich genau 0.7 auftritt. Dieses strebt mit steigender Verdünnung asymptotisch dem Wert 1 zu, den es bei einer Konzentration von 0.05 Mol/l praktisch erreicht und bei weiterer Verdünnung dann konstant bleibt.

Dieses Ergebnis kann nicht im Sinne einer Reaktion mit dem Lösungsmittel gedeutet werden, da ja die gemessene Molarität m_x in einem solchen Fall grösser als m_g werden musste. Das Resultat spricht vielmehr für das Vorliegen von Doppelmolekülen infolge Ausbildung von Wasserstoffbrücken, ein Effekt, der bei Carbonsäuren häufig zu beobachten ist und im Gebiet geringer Konzentration naturgemäss verschwindet.

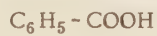
Leitfähigkeit von



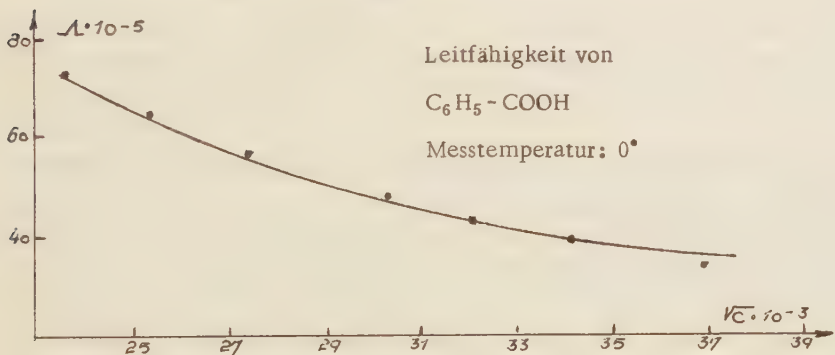
Messtemperatur: 0°



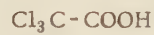
Leitfähigkeit von



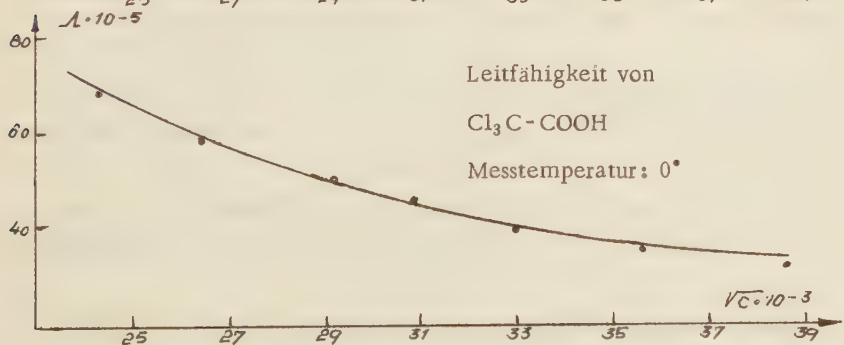
Messtemperatur: 0°

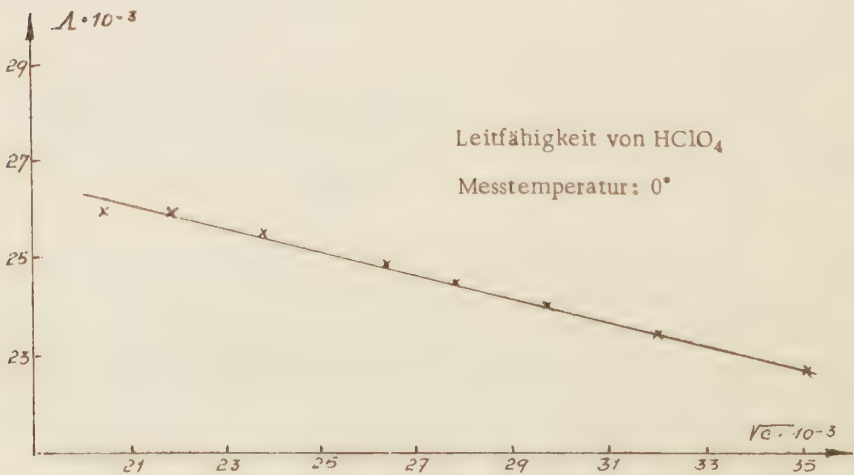
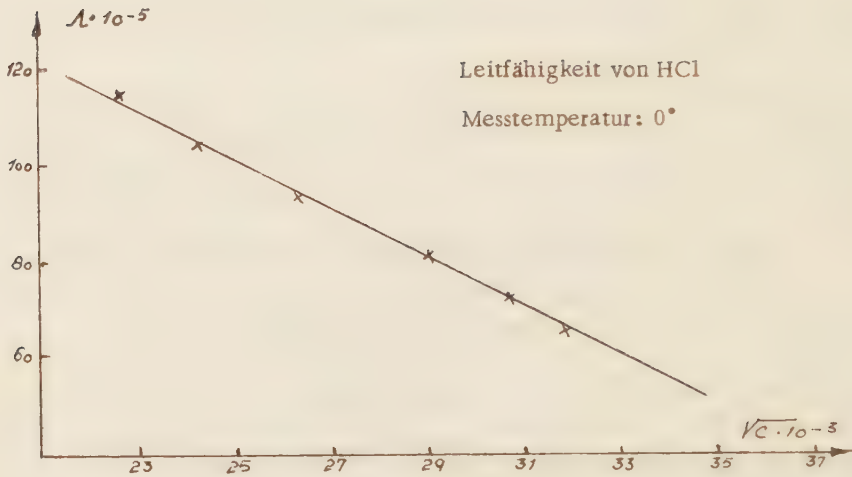


Leitfähigkeit von



Messtemperatur: 0°





Die bei der Leitfähigkeitsmessung der Benzoesäure und der Trichloressigsäure gewonnenen Messpunkte liegen praktisch auf derselben Kurve, ordnen sich aber im $\Lambda/\sqrt{c}$ -Diagramm nicht auf einer Geraden an, was dagegen bei den Messpunkten des Chlorwasserstoffes der Fall ist (s. S. 41). Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösungen gegenüber der des reinen Lösungsmittels ist in allen drei Fällen so gering, dass eine Salzbildung mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Im Gegensatz hierzu steht das Verhalten der Perchlorsäure in Benzonitril, welche in diesem Lösungsmittel 90% der Leitfähigkeit der Testsubstanz erreicht, und deren Messpunkte sich im $\Lambda/\sqrt{c}$ -Diagramm streng auf einer Geraden anordnen, was für das Vorhandensein eines starken Elektrolyten beweisend ist.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse

Nach den nunmehr dargelegten Tatsachen lassen sich die Nitriliumsalze im Hinblick auf ihre Beständigkeit in folgende Gruppen einteilen:

1. Die grösste Beständigkeit zeigen die am Stickstoff alkylierten und arylierten Nitriliumsalze mit komplexen Anionen. Hier erfährt die Verbindung einmal eine Stabilisierung durch den am Stickstoff befindlichen Rest, andererseits kommt die, bei der Komplexbildung des Anions frei werdende Energie der Stabilität des Moleküls voll zugute.

2. Die am Stickstoff nicht substituierten Nitriliumsalze mit dem komplexen Hexachloroantimonat- und dem Hexachlorostannat-Anion zeigen, wie schon erwähnt, eine Disproportionierungsneigung, wobei sie in Addukte und Imoniumsalze zerfallen. Sie sind daher nur noch als metastabile Verbindungen isolierbar und zwar nur dann, wenn die Geschwindigkeit der Disproportionierungsreaktion hinter der der Chlorwasserstoff-Addition der Addukte zum Nitriliumsalz merklich zurückbleibt, m.a.W. wenn die Bildungstemperatur der beiden Substanzen weit genug auseinander liegen (s. Tab. S. 44).

Die Metastabilität der Nitriliumsalze ergibt sich auch aus den Chlorwasserstoff-Zersetzungsdrucken, die stets höher liegen, als die der zugehörigen Imoniumsalze.

Abschliessend seien zum Vergleich nochmal einige Daten der dargestellten Verbindungen in einer Tabelle zusammengefasst:

		0°-Tension mm	10 mm Zers.- Druck bei t°	Bildungs- Temperatur
Aceto- nitril	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCl}$	720	-32	-40
	$\text{SbCl}_5 \cdot 2 \text{HCl}$	20	-5	+30
	$\text{SnCl}_4 \cdot \text{HCl}$	42	-31	+20
	$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{HCl}$	13	-7	+50
p-Nit.- benzo- nitril	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCl}$	27	-15	0
	$\text{SbCl}_5 \cdot 2 \text{HCl}$	n. keinen	+77	+60-70
	$\text{SnCl}_4 \cdot \text{HCl}$	-	-	-
	$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{HCl}$	1-2	+15	+60-70
Benzo- nitril	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCl}$	-	-	-
	$\text{SbCl}_5 \cdot 2 \text{HCl}$	n. keinen	+95	0
	$\text{SnCl}_4 \cdot \text{HCl}$	67	-26	0
	$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{HCl}$	n. keinen	+48	+60-70

3. Am Stickstoff nicht alkylierte Nitrilium- wie auch Imoniumsalze mit Tetrachloroaluminat- und Tetrachloroferrat-Anionen lassen sich, vermutlich wegen der dabei auftretenden ungünstigen Energiebilanz, nicht mehr darstellen.

4. Bei Fehlen eines komplexen Anions sind nur noch die Imoniumsalze erhältlich.

5. Bei den Lösungen der von uns untersuchten Säuren in Benzonitril überrascht die Indifferenz des relativ stark sauren Chlorwasserstoffes, was auf eine extrem geringe Basizität des Nitrilstickstoffes im Benzonitril schliessen lässt. Erst mit starken Säuren, wie etwa der Perchlorsäure erreicht man die Imoniumsalzbildung. Die Entstehung eines Nitriliumsalzes konnte hier in keinem Falle beobachtet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Allgemeines

Die von F. KLAGES und H. MEURESCH (Lit. 6) erstmals für die Handhabung von Oxoniumsalzen erprobten Methoden haben sich auch bei der Darstellung der grösstenteils sehr empfindlichen Addukte von Nitrilen sowie von Nitriliumsalzen gut bewährt.

Zur Darstellung und Aufbewahrung der genannten Substanzen benutzten wir als Arbeitsgefäss Schliffballen von 200-300 ccm Inhalt, die auch zum Trocknen der Produkte und zur Messung der Zersetzungsdrucke bequem an die Hochvakuumapparatur angeschlossen werden konnten.

Bei allen Operationen, auch wenn in den einzelnen Vorschriften nicht ausdrücklich vermerkt, dürfen nur vorher getrocknete Chemikalien und Gase verwendet werden. Die Luftfeuchtigkeit wird durch Ein- oder Überleiten von getrocknetem Stickstoff ausgeschlossen.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungsprodukte konnten nur in zugeschmolzenen Röhrchen ermittelt werden.

Die Analyseneinwaagen der zersetzlichen Verbindungen wurden in vorher bereiteten Cellophantütchen ausgeführt, in welchen die Substanzen sofort nach der Wägung zum Aufschluss in die Bombe nach B. WURTZSCHMITT (Lit. 7) verbracht wurden. Die Chlorbestimmung selbst erfolgte durch Titration nach Volhard.

Zur Ermittlung des Antimongehaltes bedienten wir uns des Verfahrens von E. SCHULEK und R. WOHLSTADT (Lit. 8).

Die Zinnanalysen lieferten die besten Werte bei Verwendung des bromometrischen Verfahrens nach H. BILTZ (Lit. 9). Aluminium wurde mit Oxin gefällt, und der Niederschlag anschliessend mit Bromatlösung titriert, während sich Eisen sehr gut nach der chromometrischen Methode ermitteln liess.

Der Aufschluss der Analysensubstanzen zur Bestimmung der drei letztgenannten Metalle erfolgte mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure.

B. Darstellung der Addukte von Nitrilen

1. Diacetonitril-Aluminiumchlorid-Addukt

Zu 4 g = 0.06 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid, das in 20 ccm Methylenchlorid suspendiert war, wurden bei Zimmertemperatur in einem Stickstoffstrom 2.7 g = 0.065 Mol (leichter Überschuss) Acetonitril gelöst in 15 ccm Methylenchlorid, langsam hinzutropft. Hierbei fand unter geringer Erwärmung die Reaktion statt, nach deren Beendigung man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad wegdampft.

Der hinterbliebene zähe Rückstand wurde mit etwa 30 ccm Äthylchlorid übergossen und auf -60° abgekühlt. Nach Anreiben mit einem Glasstab trat spontan die Kristallisation ein. Das Äthylchlorid wurde nun abgesaugt und das Produkt noch dreimal mit dem gleichen Lösungsmittel, in dem es praktisch keine Löslichkeit aufweist, gewaschen und am Hochvakuum bei 60° eine Stunde lang getrocknet.

Die so erhaltene staubfeine Substanz ist bei Raumtemperatur unter Luftabschluss beständig. Ihre Neigung zur Hydrolyse ist nicht sehr ausgeprägt. Mit Wasser und Säuren reagiert sie jedoch heftig. Sie zeigt einen Schmelzpunkt von 74°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

$C_4H_6N_2Cl_3Al$ (M = 215.44)	Ber.	Cl	49.38	Al	12.52
	Gef.	Cl	48.94	Al	12.29

2. Versuch zur Abspaltung von Acetonitril aus Diacetonitril-Aluminiumchlorid-Addukt am Hochvakuum

Um eine für den Versuch günstige Temperatur zu ermitteln, wurde zuerst die Zersetzungsdruckkurve des Diacetonitril-Aluminiumchlorid-Adduktes aufgenommen. Es ergaben sich folgende Werte:

t:	-72	-40	-31	-21	-8	10	25	°C
T:	201	233	242	252	265	283	298	°K
p:	2	16	27	45	79	165	280	Torr

Im eigentlichen Versuch befand sich das Addukt zunächst 8 Stunden bei 25° am Hochvakuum. Das abgespaltene Gas wurde von Zeit zu Zeit abgepumpt. Es zeigte sich jedoch, dass sich der Zersetzungsdruck nach ein- bis zweimaligem Abpumpen nicht mehr auf seinen der Versuchstemperatur entsprechenden Wert einstellte, trotzdem wurde der Versuch über 24 Stunden ausgedehnt und das abgespaltene Gas alle 2-3 Stunden abgepumpt.

Ferner wurde jeweils nach 8 Stunden eine Probe des Bodenkörpers auf seine Zusammensetzung analysiert. Die hierbei erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Cl	Al	N	Al:Cl:N
Theor. Wert f. d. Addukt	49.38	12.52	13.02	1:3.0:2
Nach 8 Std. bei 25°	50.67	12.46	-	1:3.09:-
Nach 16 Std. bei 80-90°	52.95	11.23	-	1:3.58:-
Nach 24 Std. bei 90°	52.95	9.98	9.98	1:4.03:1.5

Danach findet bei der Reaktion nicht eine einfache Abspaltung von Acetonitril statt, sondern wie die Zunahme des Verhältnisses Cl : Al zeigt, eine tiefergreifende Zersetzung. Der Versuch wurde daraufhin aufgegeben.

3. Monoacetonitril-Aluminiumchlorid-Addukt

3.8 g = 0.09 Mol Acetonitril werden mit 10 ccm Methylenchlorid verdünnt und diese Lösung bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 11.9 g = 0.089 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid in 30 ccm Methylenchlorid hinzuge tropft. Anschliessend leitet man bei 35-40° trockenen Chlorwasserstoff ein, wobei das noch nicht gelöste Aluminiumchlorid in Lösung geht. Gleichzeitig erfolgt unter Dunkelfärbung eine unerwünschte Nebenreaktion, worunter die Reinheit des nunmehr ausfallenden Produktes erheblich leidet.

Nach Abkühlen auf -78° wird das schmutzig braun gefärbte Lösungsmittel abgesaugt, die zurückbleibende Substanz zur Reinigung dreimal mit je 20 ccm Methylenchlorid ausgekocht, schliesslich mit Äthylchlorid gut nachgewaschen und bei -50° eine Stunde lang am Hochvakuum getrocknet.

Der Schmelzpunkt des nunmehr weissen, nur wenig zur Hydrolyse neigenden Adduktes liegt zwischen 145 und 150°. Mit Wasser erfolgt eine heftige Zersetzung. Die Ausbeute schwankt zwischen 40 und 45%

$C_2H_3NCl_3Al$ (M = 174.39)	Ber.:	Cl	60.99	Al	15.46
	Gef.:	Cl	60.61	Al	14.93

4. Diacetonitril-Eisen-III-chlorid-Addukt

6.6 g = 0.04 Mol wasserfreies Eisen(III)-chlorid werden in einer Kühlfalle mit 15 ccm Methylenchlorid übergossen. Hierbei löst sich aber nur ein kleiner

Teil des Eisenchlorids. Nun gibt man im Stickstoffstrom eine Lösung von 3.5 g = 0.085 Mol Acetonitril in 10 ccm Methylenchlorid unter Eiskühlung tropfenweise hinzu. Der Falleninhalte färbt sich bei der Reaktion tief dunkelrot und der Bodenkörper geht nach und nach in Lösung.

Das gebildete Addukt lässt sich jedoch aus Methylenchlorid nicht zur Kristallisation bringen. Zu seiner Isolierung dampft man daher das Lösungsmittel möglichst quantitativ auf dem Wasserbad unter Stickstoff ab, wobei eine zähe tiefrote Flüssigkeit hinterbleibt. Diese wird anschliessend mit Äthylchlorid übergossen, worin sie sich zwar nicht löst, unter seiner Einwirkung beim Abkühlen auf -60° und Anreiben mit einem Glasstab jedoch sofort durchkristallisiert. Zur Reinigung wird sie noch dreimal mit je 10 ccm Äthylchlorid gewaschen und sodann bei -60° eine Stunde lang am Hochvakuum getrocknet.

Die so erhaltene Substanz stellt ein sehr feines rotes Pulver dar, welches leicht hydrolysiert und einen Zersetzungspunkt von 85° besitzt. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

$C_4H_6N_2Cl_3Fe$ (M = 244.32)	Ber.	Cl	43.54	Fe	22.86
	Gef.	Cl	43.32	Fe	22.81

5. Mono-Acetonitril-Eisen(III)-chlorid-Addukt

a) Vorversuche haben gezeigt, dass ein Monoaddukt der Form $CH_3 \cdot CN \cdot FeCl_3$ durch Zusammenbringen molarer Mengen der Komponenten nicht erhalten werden kann. Die hierbei gebildeten Produkte wiesen nie eine eindeutige Zusammensetzung auf.

So wurde bei der Vereinigung von 6.6 g Eisen(III)-chlorid mit 1.4 g Acetonitril ein Produkt erhalten, das nachstehende Analysendaten aufwies:

Mono-Addukt	$C_2H_3NCl_3Fe$	(M = 203.27)			
Di-Addukt	$C_4H_6N_2Cl_3Fe$	(M = 244.32)			
	Mono-Addukt	Ber.:	Cl	52.33	Fe 27.47
	Di-Addukt	Ber.:	Cl	43.54	Fe 22.86
		Gef.:	Cl	45.98	Fe 24.23

Das Produkt zeigt somit einen Gehalt von 1.67 Mol Acetonitril je Eisenatom. Ferner ist das Eisen-Chlor-Verhältnis stets streng 1:2.99.

b) Die Darstellung des reinen Mono-Acetonitril-Eisen(III)-chlorid-Adduktes gelingt auf folgende Weise:

Zu einer Suspension von 8.2 g = 0.06 Mol wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 30 ccm Methylenchlorid gibt man 2.1 g Acetonitril bei Raumtemperatur langsam hinzu, wobei sich das Reaktionsgemisch sofort dunkelrot färbt und die Hälfte des Eisenchlorids in Lösung geht. Beim anschliessenden Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff löst sich auch die andere Hälfte des Eisenhalogenids auf, und ein Teil des gebildeten Monoadduktes beginnt auszufallen.

Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -78° und Absaugen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom wäscht man die erhaltenen Kristallblättchen dreimal mit Äthylchlorid und trocknet sie eine Stunde bei -60° am Hochvakuum.

Die Substanz besteht aus grüngelben Kristallen, welche ziemlich zerfliesslich sind. Aus Äthylchlorid und Methylenchlorid kann sie umkristallisiert werden. Zersetzungspunkt: 140° . Ausbeute: 5.5 g = 52.9% d. Th.

$C_2H_3NCl_3Fe$	(M = 203.27)	Ber.:	Cl	52.32	Fe	27.47
		Gef.:	Cl	52.13	Fe	27.46

6. Acetonitril-Zinntetrachlorid-Addukt

Zu einer Lösung von 13 g Zinntetrachlorid in etwa 30 ccm Äthylchlorid tropft man bei -30° 4.1 g Acetonitril, welches man vorher mit 10 ccm des gleichen Lösungsmittels verdünnt, langsam hinzu.

Es erfolgt sofort eine heftige Reaktion und ein weisser Niederschlag fällt aus. Nach Zugabe des gesamten Acetonitrils wird auf -78° heruntergekühlt, von den Kristallen abgesaugt, noch dreimal mit Äthylchlorid gewaschen und sodann bei -60° am Hochvakuum getrocknet.

Das erhaltene Produkt ist weiss, hygroskopisch und raucht an der Luft. Es sublimiert oberhalb 110° und schmilzt bei 140° . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

$C_4H_6N_2Cl_4Sn$	(M = 342.63)	Ber.:	Cl	41.40	Sn	34.65
		Gef.:	Cl	41.30	Sn	34.21

7. Solvat des Acetonitril-Zinn(IV)-chlorid-Adduktes mit einem Mol Methylenchlorid

Setzt man Acetonitril und Zinn(IV)-chlorid nicht wie vorangehend beschrieben in Äthylchlorid, sondern in Methylenchlorid als Lösungsmittel um, so gelangt man zu einer Substanz, deren Zusammensetzung einem Acetonitril-Zinntetrachlorid-Addukt entspricht, an das noch zusätzlich ein Mol Lösungsmittel gebunden ist.

Dieses Solvat stellt ein weisses, grobkristallines Produkt dar, welches an der Luft raucht und sehr zerfliesslich ist. Mit Äthylchlorid lässt sich das gebundene Methylenchlorid teilweise entfernen, so dass bei der Darstellung letzteres als Waschflüssigkeit verwendet werden muss. Bei der Zersetzung der Substanz mit Wasser wird das Methylenchlorid wieder in Freiheit gesetzt. Die Verbindung sintert bei 70° und zersetzt sich bei 105°. Die Ausbeute beträgt ca 70%.

$C_5H_6N_2Cl_6Sn$	(M = 427.56)	Ber.:	Cl	49.76	Sn	27.76
		Gef.:	Cl	49.84	Sn	27.65

8. Dibenzonitril-Aluminiumchlorid-Addukt

Zu 7.0 g = 0.05 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid, welches man in 30 ccm Methylenchlorid suspendiert, tropft man bei Eiskühlung 11.0 g = 0.1 Mol Benzonitril hinzu, erwärmt anschliessend noch kurze Zeit auf 40°, um alles Aluminiumchlorid in Lösung zu bringen und kühlt dann auf -40°.

Nach Absaugen des Lösungsmittels wird noch 5mal mit je 10 ccm Äthylchlorid nachgewaschen und anschliessend bei -40° eine Stunde am Hochvakuum getrocknet.

Die Substanz ist relativ beständig und hält sich an der Luft einige Zeit unverändert. Mit Wasser reagiert sie jedoch heftig. Sie sintert bei 95° und ist bei 116° ganz geschmolzen. Die Ausbeute beträgt 8.8 g = 49.4% d.Th.

$C_{14}H_{10}N_2Cl_3Al$	(M = 339.58)	Ber.:	Cl	31.32	Al	7.94
		Gef.:	Cl	30.98	Al	8.07

9. Monobenzonitril-Aluminiumchlorid-Addukt

In einer Kühlfalle werden 15.5 g = 0.11 Mol Aluminiumchlorid in 40 ccm Methylenchlorid suspendiert und unter Eiskühlung 11.9 g = 0.11 Mol Benzonitril langsam hinzutropft.

Anschliessend wird bis zur völligen Auflösung des Aluminiumchlorids trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. (Die Auflösung geht hier wesentlich rascher vor sich als bei der analogen Eisenverbindung). Beim langsamen Abkühlen auf -80° fällt eine sehr schon kristallisierte Substanz aus der dunkel gefärbten Lösung aus, welche mehrmals mit Äthylchlorid gewaschen, und am Hochvakuum bei -50° eine Stunde getrocknet wird.

Das so erhaltene rein weisse Produkt ist unter Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur vollkommen beständig und zeigt einen Schmelzpunkt von 127°.

Die Ausbeute ist je nach der angewandten Lösungsmittelmenge sehr verschieden, da die Verbindung in Methylenchlorid sehr gut löslich ist. Im oben beschriebenen Versuch betrug sie etwa 75%

$C_7H_5NCl_3Al$	(M = 236.46)	Ber.	Cl	45.00	Al	11.41
		Gef.	Cl	45.30	Al	11.21

10. Benzonitril-Äthyläther-Addukt des Aluminiumchlorids

20.3 g des Monobenzonitril-Aluminiumchlorid-Adduktes werden bei Zimmertemperatur mit 30 ccm Äthyläther übergossen, wobei das Addukt unter leichter Erwärmung in Lösung geht und dabei ein Mol Äther anlagert. Da die resultierende Verbindung ähnlich schwer zur Kristallisation zu bringen ist, wie die Dinitriladdukte, wird zur Isolierung der überschüssige Äther so lange abgedampft, bis in der hinterbleibenden viskosen Flüssigkeit beim Anreiben mit einem Glasstab eine Trübung den Beginn der Kristallbildung anzeigt. Nun lässt man die Lösung drei Tage im Eisschrank stehen. Anschliessend werden die Kristalle durch erneutes Übergiessen mit etwa 20 ccm Äther und gleichzeitiges Herunterkühlen auf -78° gewaschen und 30 Minuten bei -60° am Hochvakuum getrocknet.

Das feinkristalline, weisse Addukt ist sehr zerfliesslich und spaltet bereits bei Zimmertemperatur wieder Äther ab. Es raucht an der Luft und ist sehr hygroskopisch. Sein Zersetzungspunkt liegt zwischen 95 und 100° . Die Ausbeute beträgt 55% d.Th.

$C_{11}H_{15}ONCl_3Al$	(M = 310.58)	Ber.:	Cl	34.25	Al	8.68
		Gef.:	Cl	33.85	Al	8.51

Die Ermittlung des Zersetzungsdruckes ergab folgende Werte:

t:	-57	-40	-28	-14	0	16	30	48	$^\circ C$
T:	216	233	245	259	273	289	303	321	$^\circ K$
p:	4	15	30	66	120	189	237	303	Torr

Bei einer Temperatur von 16° ist bereits eine Zersetzung festzustellen. Durch das einsetzende Zerfliessen der Substanz bleibt ein Teil des abgespaltenen Äthers in den Zersetzungsprodukten gelöst, wodurch die Einstellung des wahren Zersetzungsdruckes verhindert wird (s. S. 30).

11. Benzonitril-Nitrobenzol-Aluminiumchlorid-Addukt

Man löst etwa 7 g Monobenzonitril-Aluminiumchlorid-Addukt in 15 ccm Nitrobenzol unter gelindem Erwärmen und lässt eine Stunde stehen. Danach kühlt man auf 5° und saugt von den Kristallen mittels einer Tauchnutsche ab. Der Rückstand wird bei -75° zweimal kurz mit Methylenchlorid gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Das grünliche Addukt ist unter Verschluss bei Zimmertemperatur nur einige Zeit haltbar. Es ist nicht sehr hygroskopisch, zerfällt aber an der Luft rasch unter Abspaltung von Nitrobenzol. Der Zersetzungspunkt liegt bei 142-145°

$C_{13}H_{10}O_2N_2Cl_3Al$	(M = 359.57)	Ber.:	Cl	29.58	Al	7.50
		Gef.:	Cl	30.05	Al	7.69

12. Dibenzonitril-Eisen(III)-chlorid-Addukt

Das von H. MEERWEIN (Lit. 4) erwähnte Dibenzonitril-Eisen(III)-chlorid-Addukt wurde auf folgende Weise rein erhalten.

8.4 g = 0.08 Mol Benzonitril (0.5 g Überschuss) werden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst und mittels eines Tropftrichters zu einer Suspension von 5.6 g = 0.035 Mol wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 20 ccm des gleichen Lösungsmittels bei Zimmertemperatur langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei tiefrot.

Nach vollständiger Auflösung des Eisenchlorids dampft man das Methylenchlorid auf dem Wasserbad möglichst quantitativ ab. Es hinterbleibt eine tiefrote viskose Flüssigkeit, welche beim Abkühlen auf -75° harzig zäh wird und nach ca 10stündigem Stehen bei dieser Temperatur sich in ein ziegelrotes Produkt umwandelt. Dieses zerkleinert man und wäscht es mit Äthylchlorid aus.

Da die Substanz mikrokristallin anfällt, ist die Verwendung einer Tauchnutsche zur Entfernung des Lösungsmittels nicht zweckmässig. Mit Vorteil lässt sich hier eine Vakuumfritte G 2 verwenden.

Nach einstündigem Trocknen am Hochvakuum bei -60° erhält man ein staubfeines Pulver von sehr hoher Reinheit. Die Verbindung ist an der Luft sehr unbeständig und zerfließt sofort. Sie schmilzt bei 40° unter Zersetzung. Ausbeute: 85% d.Th.

$C_{14}H_{10}N_2Cl_3Fe$	(M = 368.42)	Ber.:	Cl	28.78	Fe	15.16
		Gef.:	Cl	28.95	Fe	15.20

13. Monobenzonitril-Eisen(III)-chlorid-Addukt

11.5 g = 0.07 Mol wasserfreies Eisen(III)-chlorid werden in einer Kühlfalle in 40 ccm Methylenchlorid suspendiert. Unter Eiskühlung lässt man nun 7.5 g = 0.072 Mol (leichter Überschuss) Benzonitril hinzutropfen. Nach Beendigung der Zugabe des Benzonitrils verbleibt die Hälfte des eingesetzten Eisenchlorids als Bodenkörper.

Nunmehr wird $1\frac{1}{2}$ Stunden lang bei 0° ein trockener Chlorwasserstoffstrom in die Reaktionsmischung geleitet, wobei sich das Eisenhalogenid auflöst und das Addukt auszufallen beginnt. Man lässt noch über Nacht stehen und saugt die grün gefärbte Mutterlauge von den Kristallen ab, wäscht letztere einigemal mit Äthylchlorid und trocknet bei -70° eine Stunde am Hochvakuum.

Das erhaltene Addukt ist eine in goldgelben Blättchen kristallisierende Substanz, die sehr instabil ist und sich bereits bei -30° langsam in eine dunkelrote Flüssigkeit umzuwandeln beginnt. An der Luft zerfließt sie fast augenblicklich. In Methylenchlorid und in Äthylchlorid ist sie gut löslich.

$C_7H_5Cl_3Fe$	(M = 265.34)	Ber.:	Cl	40.10	Fe	21.05
		Gef.:	Cl	40.05	Fe	21.24

14. Solvat des Monobenzonitril-Eisen(III)-chlorid-Adduktes mit 1 Mol Äthylchlorid

Stellt man das Monobenzonitril-Eisen(III)-chlorid-Addukt statt in Methylenchlorid in Äthylchlorid als Reaktionsmedium dar, so erhält man ein Addukt, in dem noch ein Mol Lösungsmittel gebunden ist. Die aus der Lösung ausfallenden Kristalle werden mit wenig Methylenchlorid gewaschen und 2 Stunden bei -50° am Hochvakuum getrocknet.

Die in gut ausgebildeten Kristallen anfallende dunkelgrüne Verbindung ist ausserordentlich instabil, weshalb ein Zersetzungspunkt nicht bestimmt werden konnte.

Mit Äthylchlorid wird sie in Monobenzonitril-Eisen(III)-chlorid-Addukt und Äthylchlorid zerlegt.

$C_9H_9NCl_5Fe$	(M = 364.30)	Ber.:	Cl	48.66	Fe	15.33
		Gef.:	Cl	48.10	Fe	15.73

15. p-Nitrobenzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Addukt

Vorversuche ergaben, dass eine Umsetzung der Reaktionskomponenten bei Zusammengabe äquimolekularer Mengen nur teilweise stattfindet. Zur Darstellung des Adduktes gibt man daher zu 5 g p-Nitrobenzonitril, das man in 30 ccm Äthylchlorid löst, die 4-5fache der berechneten Menge Zinn(IV)-chlorid hinzu, erwärmt kurz auf 40° und lässt einige Tage im Eisschrank stehen. Nach weiteren 48 Stunden Verweilzeit bei -78° zur Vervollständigung der Kristallabscheidung saugt man von den gebildeten Kristallen ab, wäscht einigemal mit Äthylchlorid und trocknet am Hochvakuum bei -40°.

Die rotbraune körnige Substanz neigt ziemlich stark zur Hydrolyse. Sie sintert bei 55° und zersetzt sich zwischen 80 und 90° zu einer rötlichen Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt ca 45%.

$C_{14}H_8N_4O_4Cl_4Sn$ (M = 556.77)	Ber.:	Cl	25.47	Sn	21.32
	Gef.:	Cl	25.66	Sn	21.10

16. Solvat des p-Nitrobenzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Adduktes mit 1 Mol Methylenchlorid

Zu 7 g p-Nitrobenzonitril in 30 ccm Methylenchlorid tropft man 15 g Zinn(IV)-chlorid ohne Kühlung hinzu. Nach beendigter Zugabe wird auf -78° gekühlt, wobei nach zweistündigem Stehen eine rosafarbene Verbindung auskristallisiert, von welcher man nun absaugt, mit Methylenchlorid nachwäscht und 1½ Stunden bei -45° am Hochvakuum trocknet.

Die erhaltene Substanz ist ausserordentlich hygroskopisch und raucht an der Luft beinahe ebenso stark wie Zinn(IV)-chlorid. Seine Löslichkeit in Methylenchlorid ist beträchtlich. Mit Äthylchlorid lässt sich das Methylenchlorid wieder abspalten.

Das Addukt sintert bei 70° und zersetzt sich zwischen 95 und 100°

$C_{15}H_{10}O_4N_4Cl_6Sn$ (M = 641.67)	Ber.:	Cl	33.12	Sn	18.50
	Gef.:	Cl	33.12	Sn	18.93

Die Messung des Zersetzungsdruckes der Verbindung ergab folgende Werte:

t:	-37	-21	-8	0	9	23	°C
T:	236	252	265	273	282	296	°K
p:	17	45	76	119	166	249	Torr

17. p-Nitrobenzonitril-Antimonpentachlorid-Addukt

Zu 5 g p-Nitrobenzonitril in 30 ccm Methylenchlorid gibt man etwa das dreifache der berechneten Menge Antimonpentachlorid ohne Kühlung hinzu. Unter geringer Wärmeentwicklung und Dunkelfärbung kristallisiert hierbei ein Teil des Adduktes sofort aus. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank wird auf -78° gekühlt, abgesaugt, wie üblich gewaschen und getrocknet. Die erhaltene braune Substanz raucht schwach an der Luft und zerfließt nach kurzer Zeit. Sie sintert bei 90° und zersetzt sich unter Gelbfärbung bei $165-170^{\circ}$.

$C_7H_4O_2N_2Cl_5Sb$ (M = 447.16)	Ber.:	Cl	39.65	Sb	27.23
	Gef.:	Cl	39.89	Sb	27.26

C. Darstellung von Nitriliumsalzen

18. N-Phenyl-benzonitrilium-tetrachloroferrat

In Anlehnung an die Versuche von H. MEERWEIN (Lit. 4) tropft man zu einer eisgekühlten Lösung von 3.4 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 35 ccm Nitrobenzol 4.5 g N-Phenylbenzimidchlorid, ebenfalls in Nitrobenzol gelöst, hinzu.

Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der dunkelrot gefärbten Lösung schöne Kristallblättchen ab, die mittels einer Tauchnutsche abgesaugt und mehrere Male mit Äthylchlorid gewaschen werden. Danach wird die Substanz bei -60° eine Stunde lang am Hochvakuum getrocknet und anschliessend auch bei dieser Temperatur aufbewahrt, da sonst eine langsame Zersetzung stattfindet.

Das so gewonnene Nitriliumsalz stellt eine lockere Masse goldgelber gut ausgebildeter Kristallblättchen dar, welche sich bei 80° braun färben und sich zwischen 155 und 167° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zersetzen.

$C_{13}H_{10}NCl_4Fe$ (M = 377.89)	Ber.:	Cl	37.53	Fe	14.78
	Gef.:	Cl	37.10	Fe	14.66

19. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Monoacetonitril-Addukte des Aluminium- und Eisen(III)-chlorids

Beide Addukte wurden in Äthylenchlorid zwischen Temperaturen von $20-80^{\circ}$ mehrere Stunden mit Chlorwasserstoff behandelt. Nach der üblichen Aufarbeitung der auskristallisierten Substanzen zeigte sich im Falle der Aluminiumverbindung, dass keinerlei Chlorwasserstoff-Aufnahme stattgefunden hatte, sondern das Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde.

Die entsprechende Eisenverbindung lieferte bei dem Versuch ein Produkt, das in Farbe und Eigenschaften durchaus dem, bereits unter Nr. 14 beschriebenen Addukt des Benzonitrils mit einem Mol Äthylenchlorid gleich, jedoch noch unbeständiger war als letzteres und beim Auswaschen bei -80° grösstenteils unter Rückbildung des Ausgangsmaterials zerlegt wurde.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

Ausgangssubstanz:	$C_2H_3NCl_3Fe$	Ber.:	Cl	52.32	Fe	27.47
Nitriliumsalz	: $C_2H_4NCl_4Fe$	Ber.:	Cl	59.17	Fe	23.30
		Gef.:	Cl	54.01	Fe	25.20

20. Acetonitrilium-hexachlorostannat

Etwa 10 g des Acetonitril-Zinn(IV)-chlorid-Adduktes werden in Äthylenchlorid suspendiert und bei einer Temperatur von 20° drei Stunden lang der Einwirkung eines trockenen Chlorwasserstoffstromes ausgesetzt. Nach anschliessendem einstündigem Stehen bei 0° saugt man von den Kristallen ab, wäscht gut mit Äthylchlorid und trocknet eine Stunde am Hochvakuum.

Das grobkristalline weisse Salz ist sehr hygroskopisch und raucht an der Luft. Es zeigt einen scharfen Schmelzpunkt bei 66° . Die Ausbeute beträgt 65-70%.

$C_4H_8N_2Cl_6Sn$	(M = 415.56)	Ber.:	Cl	51.19	Sn	28.56
		Gef.:	Cl	51.07	Sn	28.53

Die Messung des Zersetzungsdruckes lieferte folgende Werte:

t:	-38	-14	0	15	30	52	$^{\circ}C$
T:	235	259	273	288	303	325	$^{\circ}K$
p:	7	22	42	65	105	196	Torr

Hieraus errechnet sich eine Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von $Q = 5.6$ Kcal/Mol.

21. Acetonitrilium-hexachloroantimonat

Etwa 20 g Acetonitril-Antimonpentachlorid-Addukt werden in 30 ccm Methylenchlorid suspendiert und während zwei Stunden bei -40° ein Chlorwasserstoffstrom hindurchgeleitet. Danach lässt man zur Vervollständigung der Kristallbildung noch eine Nacht bei -78° stehen. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Waschen mit Äthylchlorid trocknet man die Substanz am Hochvakuum bei -60° .

Das resultierende weisse Salz ist etwas weniger hygroskopisch als die Ausgangs-
verbindung. Es sintert bei 100° und schmilzt bei 155°. Die Ausbeute beträgt
13,7 g = 64% d.Th.

$C_2H_4NCl_6Sb$	(M = 376.55)	Ber.:	Cl	56.50	Sb	32.33
		Gef.:	Cl	56.27	Sb	32.41

Die Messung des Zersetzungsdruckes lieferte folgende Werte:

t:	-41	-34	-28	-19	-6	-1	°C
T:	232	239	245	254	262	272	°K
p:	3	8	18	66	200	700	Torr

Hieraus errechnet sich die Bildungswärme zu $Q = 17.3 \text{ Kcal/Mol.}$

22. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Monobenzonitril-Addukte des Aluminium- und Eisen(III)-chlorids

Einige Gramm Monobenzonitril-Aluminiumchlorid-Addukt wurden in Äthylen-
chlorid gelöst und bei Temperaturen von 20, 40 und 80° mit trockenem Chlor-
wasserstoff behandelt. Die Analysen der jeweils beim Abkühlen erhaltenen Sub-
stanzen zeigten jedoch, dass eine Reaktion nicht stattgefunden hatte, sondern
in allen Fällen das Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde.

Die Wiederholung des Versuches bei 120° in Nitrobenzol als Lösungsmittel
führte ebenfalls nicht zum Erfolg.

Auch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Benzonitril-Eisen(III)-
chlorid-Addukt unter den gleichen Reaktionsbedingungen verlief in derselben
Weise negativ.

23. Disproportionierung von Benzonitrilium-hexachlorostannat

a) Etwa 20 g Benzonitrilium-hexachlorostannat wurden 4 Wochen lang in
einem geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Öffnen
ergab die Messung des Zersetzungsdruckes folgende Werte:

t:	-1	19	30	36	°C
T:	272	292	303	309	°K
p:	50	195	321	531	Torr

Durch Vergleich mit dem Zersetzungsdruck des reinen Benzonitrilium-hexa-
chlorostannates (s.u.) ergibt sich, dass das Ausgangsmaterial unverändert blieb.

t:	-38	-25	-12	0	12	24	34	°C
T:	235	248	261	273	285	297	307	°K
p:	3	11	27	67	142	270	449	Torr

b) In einem weiteren Versuch wurde das Salz in Äthylenchlorid aufgenommen und etwa 20 Minuten auf 70° gehalten. Hierbei entweichen nur sehr geringe Mengen Chlorwasserstoff. Nach der Rekristallisation bei 0°, Entfernung des Lösungsmittels, Waschen und Trocknen des Produktes, zeigte die Messung des Zersetzungsdruckes nachstehende Werte:

t:	52	60	70	°C
T:	325	333	343	°K
p:	16	30	110	Torr

Hier trat eine Herabsetzung des Zersetzungsdruckes ein, und die nunmehr erhaltenen Messpunkte entsprechen der Zersetzungsdruckkurve des Benz(imonium-hexa-chlorostannat)-chlorids (s. S. 34).

Es gelang jedoch nicht das zweifellos vorhandene Substanzgemisch aus Addukt und Imoniumsalz durch fraktionierte Kristallisation aus Äthylenchlorid oder Methylenchlorid zu trennen. Immerhin zeigte die während der Messung des Zersetzungsdruckes in den oberen Teil des Gefäßes sublimierte Substanz (ca 4-5 g) die Chlor- und Zinnwerte des Benzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Adduktes.

$C_{14}H_{10}N_2Cl_4Sn$	(M = 466.77)	Ber.:	Cl	30.38	Sn	25.43
		Gef.:	Cl	30.90	Sn	25.98

Somit konnte das Vorliegen des reinen Adduktes durch Analyse exakt nachgewiesen werden, das des Imoniumsalzes durch Messung des Zersetzungsdruckes zumindest sehr wahrscheinlich gemacht werden.

24. Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzonitril-Antimonpentachlorid-Addukt

Das nach F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) erhaltene Addukt wurde in Methylenchlorid suspendiert und bei den unten angegebenen Temperaturen mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Die hierbei erhaltenen Produkte zeigen folgende Chlorwerte:

Reakt.- Temp.	Gef. Cl-Wert	Theor. Wert f. d. Addukt:	44.09
-78	43.73	Theor. Wert f. d. Nitr.-Salz:	48.50
-50	43.71		
-30	43.80		
-10	43.90		

Aus der Tabelle geht hervor, dass bei keiner der Versuchstemperaturen eine Reaktion zum Nitriliumsalz stattfindet. Bei 0° entsteht jedoch nach F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) bereits das Imoniumsalz.

25. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf p-Nitrobenzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Addukt

In ein Gemisch von 5 g p-Nitrobenzonitril und 8.8 g Zinn(IV)-chlorid wurde 3 Stunden lang bei 30° ein trockener Chlorwasserstoffstrom eingeleitet.

Der beim anschliessenden Abkühlen auf -78° ausgefallene Niederschlag wurde mehrere Male mit Äthylchlorid gewaschen und dann getrocknet. Die Analyse zeigte jedoch, dass eine Chlorwasserstoff-Aufnahme nicht stattgefunden hatte, sondern lediglich das Addukt erhalten worden war.

$C_{14}H_8N_4O_4Cl_4Sn$ (Addukt) (M = 556.77)

Ber.:	Cl	25.47	Sn	21.32
Gef.:	Cl	25.99	Sn	21.41

26. p-Nitrobenzonitrilium-hexachloroantimonat

Etwa 7 g des p-Nitrobenzonitril-Antimonpentachlorid-Adduktes werden in 20 ccm Methylenchlorid suspendiert und bei 0° zwei Stunden lang ein trockener Chlorwasserstoffstrom hindurchgeleitet. Nach Abkühlen auf -78°, Absaugen und dreimaligem Nachwaschen mit Äthylchlorid wird ein bräunliches Produkt erhalten, das an der Luft schwach raucht und rasch hydrolysiert. Es zersetzt sich zwischen 110 und 115°. Die Ausbeute beträgt 5.5 g = 73%.

$C_7H_5N_2O_2Cl_6Sb$ (M = 483.62)

Ber.:	Cl	43.99	Sb	25.18
Gef.:	Cl	43.56	Sb	24.96

Der Zersetzungsdruck der Verbindung zeigt folgende Werte:

t:	-43	-21	-16	0	15	30	°C
T:	230	252	257	273	288	203	°K
p:	1	6	9	27	71	145	Torr

Der Wert der Bildungswärme errechnet sich hieraus zu $Q = 9.7 \text{ Kcal/Mol.}$

D. Darstellung von Imoniumsalzen

27. N-Phenyl-benz(imonium-tetrachloroaluminat)-chlorid

5.5 g N-Phenyl-benzonitrilium-tetrachloroaluminat (Lit. 4) wurden in 25 cm Äthylenchlorid suspendiert und bei Eiskühlung $2\frac{1}{2}$ Stunden lang einem kräftigen Chlorwasserstoffstrom ausgesetzt. Nach und nach verwandelte sich das flockige Nitriliumsalz in feine Kristallnadelchen. Schliesslich saugt man das Lösungsmittel ab, wäscht bei -30° einigemal mit Äthylchlorid und trocknet bei -50° am Hochvakuum.

Die Ausbeute betrug 2.7 g = 45% einer blassgelben in feinen Nadelchen kristallisierenden Substanz, die in Äthylenchlorid eine ziemlich gute Löslichkeit aufweist und daraus auch umkristallisiert werden kann. An der Luft hydrolysiert die Verbindung alsbald. Sie sintert bei 115° und zersetzt sich zwischen 136 und 138° .

$C_{13}H_{11}NCl_5Al$	(M = 385.47)	Ber.:	Cl	45.99	Al	6.99
		Gef.:	Cl	45.62	Al	6.72

Die Messung des Zersetzungsdruckes lieferte folgende Werte:

t:	42	52	60	75	90	$^\circ C$
T:	315	325	333	348	355	$^\circ K$
p:	5	12	20	53	74	Torr

Die molare Bildungswärme ergibt sich hieraus zu $Q = 14.9$ Kcal/Mol.

28. N-Phenyl-benz(imonium-tetrachloroferrat)-chlorid

3.7 g N-Phenyl-benzonitrilium-tetrachloroferrat werden in 25 cm Methylenchlorid suspendiert und bei Zimmertemperatur mit einem kräftigen Chlorwasserstoffstrom behandelt. Die alsbald einsetzende Reaktion, die sich an der Änderung der Kristallform der suspendierten Substanz deutlich erkennen lässt, ist nach etwa einer Stunde beendet. (Bei Eiskühlung konnte dagegen nur in sehr geringem Umfang eine Umsetzung konstatiert werden).

Das Suspensionsmittel wird sodann abgesaugt, die erhaltenen Kristallnadeln mit Äthylchlorid gewaschen und bei -50° eine Stunde lang am Hochvakuum getrocknet.

Das so gewonnene Imoniumsalz ist wesentlich beständiger als das Ausgangsmaterial und neigt zur Hydrolyse nur noch in geringem Umfang. Die gelben

Kristalle färben sich von 60° an dunkel, nehmen aber beim Abkühlen ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Bei 126° zersetzt sich die Substanz zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 2 g = 50% d.Th.

$C_{13}H_{11}NCl_5Fe$	(M = 414.35)	Ber.:	Cl	42.78	Fe	13.48
		Gef.:	Cl	42.43	Fe	13.60

Die Messung des Zersetzungsdruckes ergab folgende Werte:

t:	45	60	63	73	82	100	°C
T:	318	333	336	346	355	373	°K
p:	4	8	10	16	22	50	Torr

Aus ihnen errechnet sich eine Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von:
 $Q = 10.8 \text{ Kcal/Mol.}$

29. N-Phenyl-benz-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid

Man suspendiert 10 g N-Phenyl-benzonitrilium-hexachlorostannat (Lit. 4) in 20 ccm Methylenchlorid und leitet 1½ Stunden lang bei Eiskühlung Chlorwasserstoff ein. Nach beendeter Reaktion wird von den Kristallen bei -40° abgesaugt, mit Äthylenchlorid gut nachgewaschen und bei -60° am Hochvakuum getrocknet.

Das Produkt stellt eine gelbe Substanz dar, die nur wenig zur Hydrolyse neigt. Sie sintert bei 120° und schmilzt unter Zersetzung bei 160° zu einer roten Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 8.5 g = 75%.

$C_{26}H_{22}N_2Cl_8Sn$	(M = 764.80)	Ber.:	Cl	37.09	Sn	15.52
		Gef.:	Cl	37.41	Sn	15.80

Die Messung des Zersetzungsdruckes ergab folgende Werte:

t:	56	63	73	91	100	°C
T:	329	336	346	364	373	°K
p:	6	11	19	47	70	Torr

Hieraus errechnet sich eine Bildungswärme von $Q = 13.6 \text{ Kcal/Mol.}$

30. Zersetzungsdruck von N-Phenyl-benz-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorid

Die nach F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) erhaltene Substanz zeigte folgende Werte des Zersetzungsdruckes:

t:	70	80	89	107	115	°C
T:	343	353	362	380	388	°K
p:	4	10	18	50	80	Torr

Die hieraus errechnete Bildungswärme beträgt $Q = 17.6 \text{ Kcal/Mol}$.

31. Acet-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid

Man löst etwa 10 g Acetonitril-Zinn(IV)-chlorid-Addukt bei 50° in Äthylenchlorid und leitet bei dieser Temperatur eine Stunde lang trockenen Chlorwasserstoff ein. Es bildet sich sofort in guter Ausbeute das Acet-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid, welches man bei 0° auskristallisieren lässt, das Lösungsmittel sodann absaugt, mit Äthylenchlorid zweimal nachwäscht und bei -56° am Hochvakuum trocknet.

Die in schönen weissen Kristallen anfallende Substanz ist relativ beständig und lässt sich aus Äthylenchlorid umkristallisieren. Sie sintert bei 100° und zersetzt sich zwischen 118 und 122° unter Rosafärbung. Auch durch Chlorwasserstoff-Einwirkung auf Acetonitrilium-hexachlorostannat lässt sich die Verbindung gewinnen.

$C_4H_{10}N_2Cl_3Sn$	(M = 488.49)	Ber.:	Cl	58.06	Sn	24.30
		Gef.:	Cl	57.82	Sn	24.23

Die Messung des Zersetzungsdruckes ergab folgende Werte:

t:	-13	0	13	28	40	50	67	°C
T:	260	273	286	311	313	323	340	°K
p:	8	13	21	32	44	59	90	Torr

Daraus errechnet sich eine Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von $Q^+ = 11.8 \text{ Kcal/Mol}$.

⁺ Die Q-Werte der Imoniumsalze, die noch Wasserstoff am Stickstoff tragen beziehen sich auf 2 Mol gasförmig abgespaltenen Chlorwasserstoff.

32. Acet-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorid.

Etwa 13.5 g Acetonitril-Antimonpentachlorid-Addukt werden in 50 ccm Methylenchlorid suspendiert und 4 Stunden lang bei 30° mit einem trockenen Chlorwasserstoffstrom behandelt.

Im Verlaufe der Reaktion verwandelt sich das pulverige Addukt in die für die Imoniumchloride charakteristischen Kristallnadelchen. Nach vollzogener Umwandlung wird auf -50° gekühlt, das Methylenchlorid abgesaugt, die Kristalle gut mit Äthylchlorid gewaschen und eine Stunde am Hochvakuum getrocknet.

Auch von Acetonitrilium-hexachloroantimonat ausgehend konnte die Verbindung unter den gleichen Bedingungen erhalten werden. Lediglich die Einleitzeit verkürzt sich hierbei um ein Drittel.

Das so gewonnene Imoniumsalz stellt eine weisse Substanz dar, welche in Methylenchlorid löslich ist und daraus beim starken Abkühlen wieder in feinen Nadelchen auskristallisiert. Die Verbindung zeigt nur noch eine geringe Neigung zur Hydrolyse; bei 153° beginnt sie sich zu zersetzen und ist bei 170° ganz geschmolzen. Die Ausbeute betrug 7 g = 43%.

$C_2H_5NCl_7Sb$	(M = 413.02)	Ber.:	Cl	60.09	Sb	29.48
		Gef.:	Cl	59.91	Sb	29.70

Die Messung des Zersetzungsdruckes ergab folgende Werte:

t:	-20	-8	-2	10	17	°C
T:	253	265	271	283	290	°K
p:	1	7	15	70	173	Torr

Aus ihnen errechnet sich eine Bildungswärme von $Q = 39.8$ Kcal/Mol.

33. Benz-(imonium-hexachlorostannat-)-chlorid

Etwa 20 g Benzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Addukt wurden bei 70-75° in Äthylchlorid gelöst und drei Stunden lang bei dieser Temperatur mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt.

Beim anschliessenden Abkühlen beginnt bereits bei 50° eine weisse, in feinen Nadelchen kristallisierende Substanz auszufallen, von welcher man bei 0° absaugt. Bei -40° wäscht man die Kristalle noch fünfmal mit Äthylchlorid aus und trocknet schliesslich bei der gleichen Temperatur 1½ Stunden am Hochvakuum.

Das erhaltene Imoniumchlorid ist bei Raumtemperatur unter Luftausschluss beständig, neigt kaum zur Hydrolyse und reagiert mit Wasser relativ langsam. Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei 115°. Die Ausbeute beträgt 15 g = 64%.

$C_{14}H_{14}N_2Cl_8Sn$	(M = 612.63)	Ber.:	Cl	46.31	Sn	19.38
		Gef.:	Cl	45.89	Sn	19.60

Die Werte des Zersetzungsdruckes liegen bei:

t:	48	60	67	75	89	°C
T:	321	333	340	348	362	°K
p:	12	31	91	152	468	Torr

Die Bildungswärme ergibt sich hieraus zu $Q = 45.16$ Kcal/Mol.

34. Isothermer Chlorwasserstoffentzug aus Benz-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid

Etwa 15 g des Benz-(imonium-hexachlorostannat)-chlorids wurden in der Messapparatur im Hochvakuum auf eine Temperatur von 80° erhitzt, hierbei stellten sich innerhalb 1-2 Stunden reproduzierbar die gleichen Messwerte ein, wie sie bereits im Versuch Nr. 33 angegeben wurden. Nach Erreichen dieses Wertes wurde der abgespaltene Chlorwasserstoff abgepumpt.

Nach 6, 11 und 18 Stunden Versuchszeit wurden dem Bodenkörper im Reaktionsgefäß Analysenproben entnommen.

Bei dem Versuch ergaben sich nachstehende Resultate:

HCl abgepumpt bei t° nach Std. bei einem Zers.-Druck v. mm

84	2	402
84	3	400
82	4	320
82	5	325
84	6	395

Entnahme der ersten Probe.

84	8	405
84	10	402
84	11	398

Entnahme der zweiten Probe.

85	13	430
85	15	435
85	18	428

Entnahme der dritten Probe.

Die Analysenwerte der einzelnen Proben ergaben sich zu:

	Cl	Sn
Ber. Wert f. d. Ausg.-Material	46.31	19.38
Gef.	45.93	19.70
Wert der ersten Probe	37.80	-
zweiten	35.63	-
dritten	31.40	24.94
Ber. f. d. Addukt	30.38	25.43

Ein weiterer Chlorwasserstoff-Entzug bis zum Ausbleiben des Zersetzungsdruckes war nicht möglich, da sich gegen Ende des Versuches das gebildete Addukt bereits seinerseits unter Gelbfärbung zu zersetzen begann.

Danach findet in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von F. KLAGES und W. GRILL (Lit. 1) die Abspaltung des Chlorwasserstoffes bis zum Erreichen der Stufe des Adduktes bei konstantem Zersetzungsdruck statt. Das Auftreten des Nitriliumsalzes als stabile Zwischenstufe ist danach ausgeschlossen.

35. p-Nitrobenz-(imonium-hexachlorostannat)-chlorid

Etwa 8 g p-Nitrobenzonitril-Zinn(IV)-chlorid-Addukt werden in 20 ccm Äthylenchlorid gelöst, und bei 60-70° zwei Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Man lässt über Nacht im Eisschrank auskristallisieren, saugt vom Lösungsmittel ab, wäscht zuerst dreimal mit Methylenchlorid und dann ebensooft mit Äthylchlorid nach und trocknet schliesslich zwei Stunden lang bei -30° am Hochvakuum.

Das in gelben Nadelchen kristallisierende Produkt ist bei Zimmertemperatur unter Luftausschluss beständig und zeigt zur Hydrolyse kaum eine Neigung. Es schmilzt bei 61° unter Zersetzung.

$C_{14}H_{12}N_4O_4Cl_8Sn$	(M = 702.63)	Ber.:	Cl	40.37	Sn	16.89
		Gef.:	Cl	40.93	Sn	16.65

Der Zersetzungsdruck der Verbindung zeigt folgende Werte:

t:	9	17	30	39	49	54	°C
T:	282	290	303	312	322	327	°K
p:	5	13	59	147	400	533	Torr

Daraus errechnet sich eine Bildungsenergie von $Q = 40.8$ Kcal/Mol.

36. p-Nitrobenz-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorid

Auf das Antimonpentachlorid-Addukt des p-Nitro-benzonitrils lässt man nach Suspendierung in Äthylenchlorid $1\frac{1}{2}$ Stunden trockenen Chlorwasserstoff bei 60-70° einwirken. Hierbei erfolgt unter Gelbfärbung in glatter und schneller Reaktion die Bildung des p-Nitrobenz-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorids.

Nach der Umsetzung saugt man von der überstehenden Mutterlauge ab, und wäscht fünfmal bei 0° mit reichlich Äthylchlorid aus. Das erhaltene Produkt stellt eine ziemlich beständige gelbliche Substanz dar. Sie zersetzt sich bei 158°; die Ausbeute beträgt 75%.

$C_7H_6N_2O_2Cl_7Sb$	(M = 520.10)	Ber.:	Cl	47.72	Sb	23.41
		Gef.:	Cl	47.70	Sb	23.53

Die Messung des Zersetzungsdruckes ergab folgende Werte:

t:	50	63	72	76	91	99	°C
T:	323	336	345	349	364	372	°K
p:	4	6	8	10	13	19	Torr

Daraus errechnet sich eine Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von
 $Q = 15.4 \text{ Kcal/Mol.}$

E. Kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen von einigen Säuren in Benzonitril

37. Allgemeines

Zum Studium des kryoskopischen Verhaltens von Säuren in Benzonitril als Lösungsmittel wählten wir Benzoesäure, Chloressigsäure, Chlorwasserstoff und Perchlorsäure. Alle vier genannten Substanzen gelangten in wasserfreiem Zustand zur Vermessung.

Das für die Messungen verwendete Benzonitril wurde durch Reinigung des technischen Produktes gewonnen. Da letzteres reichliche Mengen Chlorwasserstoff enthielt, musste dieser zunächst durch 2-3stündiges Kochen am Rückfluss mit Soda entfernt werden. Nach einer anschliessenden Vakuumdestillation und darauffolgendem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Benzonitril noch zweimal unter Normaldruck destilliert, wobei es schliesslich innerhalb eines halben Grades übergang.

Die kryoskopischen Messungen wurden in einem doppelwandigen Messgefäß aus Jenaer Glas durchgeführt, das in einen Dewarbecher eintauchte dessen Badtemperatur durch Zugabe von Trockeneis auf -23 bis -25° gehalten wurde. Der Inhalt des Messgefäßes konnte mechanisch mittels eines Glasstabes gerührt werden, an dessen unterem Ende ein Ring angeschmolzen war, der die Quecksilberkugel des Beckmannthermometers umschloss.

Es hat sich gezeigt, dass das Benzonitril vor allem im Bereich der zehntelmolaren Lösungen zu Unterkühlungen bis zu 10° und mehr neigt. Um reproduzierbare Depressionen zu erhalten, wurde daher die jeweils zu vermessende Lösung durch einen seitlichen Ansatzstutzen am Messgefäß etwa $2.5-3^{\circ}$ unter ihrem Schmelzpunkt mit einem Benzonitrilkristall eingepft.

Zur Berechnung der in diesem Falle ausschliesslich interessierenden Molartitäten der Lösungen formt man die bekannte Gleichung von Clausius-Clapeyron I zu dem Ausdruck II um:

$$M = \frac{1000 \cdot E}{\Delta T \cdot L} \quad \text{I}; \quad \frac{\Delta T}{K} = \frac{1000 \cdot E}{M \cdot L} = m \quad \text{II.}$$

E = Einwaage

M = Molekulargewicht d. gelösten Substanz

L = Lösungsmittelmenge in Gramm

K = Kryoskopische Konstante d. Benzonitrils

ΔT = Gefrierpunktserniedrigung

m = Molarität

m_g = Gegebene Molarität in Mol/l = $1000 E / M \cdot L$

m_x = Gefundene Molarität in Mol/l = T / K .

In der so erhaltenen Gleichung II stellt der Ausdruck $1000 \cdot E / M \cdot L$ die durch die Einwaage vorgegebene Molarität dar, während der Bruch $T / K = m_x$ die aufgrund des kryoskopischen Verhaltens der gelösten Substanz gefundene Molartät zum Ausdruck bringt.

Für die kryoskopische Konstante des Benzonitrils wurde die von R. E. SCHAT aus der molaren Lösungswärme berechnete Grösse von $1.93 \text{ Mol}\% / ^{\circ}\text{C} = 5.18^{\circ}\text{C} / \text{Mol}$ verwendet. Dieser Wert konnte auch durch eigene Messungen mit Phenanthren, β -Naphthyl-methyl-äther und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol als Testsubstanzen bestätigt werden.

Die Leitfähigkeits-Messungen wurden mit einem Messgerät vom Typ LBR ausgeführt. Die Versuchstemperatur betrug 0° , der Widerstand des reinen Benzonitrils $2.4 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$, die Zellkonstante der verwendeten Elektrode 0.63.

Um einen Anhaltspunkt für die Leitfähigkeit von Imoniumsalzen in Benzonitril zu erhalten, war es notwendig, zuvor eine Testsubstanz zu vermessen. Als solche wurde das N-Phenyl-benz-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorid herangezogen, dessen Messwerte nachstehend angegeben sind.

Leitfähigkeit von N-Phenyl-benz-(imonium-hexachloroantimonat)-chlorid in Benzonitril bei 0°

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R [K Ω]	L $\cdot 10^{-5}$	$\Lambda \cdot 10^{-3}$
32.78	22.0	2.86	26.64
29.93	26.3	2.39	26.75
27.87	29.8	2.11	27.51
25.92	34.0	1.85	27.58
24.43	37.4	1.68	28.10
22.10	46.3	1.36	28.50
18.93	60.0	1.05	29.31

38. Messergebnisse

a) Benzoesäure (M = 122.12)

Da Benzoesäure eine ziemlich geringe Löslichkeit in Benzonitril aufweist, erfuhr der Messbereich eine gewisse Einschränkung gegenüber demjenigen der unter b) und c) vermessenen Substanzen.

c = Konzentration in Mol/l

R = Widerstand der Lösung in Ohm

L = Spezifische Leitfähigkeit der Lösung in k Ohm $\cdot$ cm $^{-1}$

k = Zellkonstante der Elektrode

Λ = Äquivalentleitfähigkeit, L/c in Ohm $^{-1} \cdot$ cm 2

1. Kryoskopische Messung ($E = 1.1750 \text{ g}$)

Lö.-Mi.	ΔT	m_x	m_g	m_x/m_g
25 ccm	krist. vor der Messung aus.			- - -
35 ccm	0.969	0.187	0.272	1 : 1.45
40 ccm	0.866	0.167	0.242	1 : 1.44

2. Kryoskopische Messung ($E = 1.0119 \text{ g}$)

30 ccm	krist. vor der Messung aus.			- - -
35 ccm	0.954	0.184	0.234	1 : 1.27
40 ccm	0.852	0.164	0.205	1 : 1.25
45 ccm	0.761	0.147	0.182	1 : 1.24
50 ccm	0.689	0.133	0.164	1 : 1.23
55 ccm	0.640	0.123	0.149	1 : 1.21
65 ccm	0.564	0.105	0.126	1 : 1.20
75 ccm	0.474	0.092	0.109	1 : 1.19

3. Kryoskopische Messung ($E = 339.7 \text{ mg}$)

30 ccm	0.402	0.077	0.092	1 : 1.18
35 ccm	0.354	0.068	0.079	1 : 1.15
40 ccm	0.324	0.063	0.069	1 : 1.10
45 ccm	0.294	0.058	0.061	1 : 1.08
50 ccm	0.274	0.053	0.055	1 : 1.04
55 ccm	0.250	0.048	0.050	1 : 1.03
65 ccm	0.224	0.043	0.042	1 : 0.98
75 ccm	0.194	0.037	0.037	1 : 0.99

Leitfähigkeit von Benzoesäure in Benzonitril bei 0°

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	$R [\text{M}\Omega]$	$L \cdot 10^{-7}$	$\Lambda \cdot 10^{-5}$
40.30	1.20	5.25	32.32
36.91	1.27	4.96	36.41
34.25	1.33	4.73	40.38
32.10	1.37	4.60	44.64
30.30	1.40	4.50	49.01
27.46	1.44	4.37	58.01
25.30	1.50	4.20	65.62
23.57	1.54	4.09	73.61

b) Trichloressigsäure ($M = 163.40$).

Um von einem möglichst wasserfreien Produkt auszugehen, wurde die Trichloressigsäure vor ihrer Verwendung einer Vakuumdestillation unterworfen und dann in Benzonitril gelöst zur Wägung gebracht.

1. Kryoskopische Messung ($E = 1.8797 \text{ g}$)

Lö.-Ml.	ΔT	m_x	m_g	m_x/m_g
30 ccm	2.154	0.415	0.379	1 : 0.91
35 ccm	1.864	0.359	0.326	1 : 0.91
40 ccm	1.624	0.313	0.284	1 : 0.91
45 ccm	1.424	0.274	0.253	1 : 0.92
50 ccm	1.254	0.242	0.227	1 : 0.94
55 ccm	1.144	0.220	0.207	1 : 0.94
65 ccm	0.944	0.182	0.175	1 : 0.96
75 ccm	0.804	0.155	0.151	1 : 0.98

2. Kryoskopische Messung ($E = 395.0 \text{ mg}$)

25 ccm	0.522	0.100	0.096	1 : 0.95
30 ccm	0.449	0.086	0.080	1 : 0.92
35 ccm	0.369	0.071	0.068	1 : 0.96
40 ccm	0.330	0.063	0.060	1 : 0.94
45 ccm	0.294	0.056	0.053	1 : 0.94
50 ccm	0.261	0.050	0.048	1 : 0.95

Leitfähigkeit von Trichloressigsäure in Benzonitril bei 0°

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	$R [M\Omega]$	$L \cdot 10^{-7}$	$\Lambda \cdot 10^{-5}$
38.76	1.27	4.96	33.03
35.62	1.32	4.77	37.63
33.05	1.40	4.50	41.20
30.97	1.43	4.40	45.94
29.24	1.45	4.34	50.83
26.50	1.52	4.14	59.03
24.41	1.54	4.09	68.66
22.75	1.62	3.89	75.17

c) Chlorwasserstoff ($M = 36.46$)

Die Lösungen wurden durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine bestimmte Menge Benzonitril und anschliessendes Zurückwiegen gewonnen.

1. Kryoskopische Messung ($E = 318.0 \text{ mg}$)

Lö.-Mi.	ΔT	m_x	m_g	m_x/m_g
25 ccm	1.916	0.369	0.345	1 : 0.93
30 ccm	1.650	0.318	0.287	1 : 0.90
35 ccm	1.356	0.261	0.246	1 : 0.94
40 ccm	1.213	0.234	0.215	1 : 0.92
45 ccm	1.078	0.208	0.191	1 : 0.92
50 ccm	0.976	0.188	0.173	1 : 0.92
55 ccm	0.856	0.165	0.157	1 : 0.95

2. Kryoskopische Messung ($E = 175.0 \text{ mg}$)

25 ccm	1.026	0.198	0.190	1 : 0.96
30 ccm	0.886	0.171	0.158	1 : 0.91
35 ccm	0.766	0.147	0.135	1 : 0.92
40 ccm	0.666	0.128	0.118	1 : 0.92
45 ccm	0.591	0.114	0.105	1 : 0.93
50 ccm	0.546	0.105	0.093	1 : 0.90

3. Kryoskopische Messung ($E = 72.1 \text{ mg}$)

20 ccm	0.476	0.092	0.098	1 : 1.10
25 ccm	0.408	0.078	0.078	1 : 0.99
30 ccm	0.336	0.065	0.065	1 : 1.00

Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Benzonitril bei 0°

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	$R [M\Omega]$	$L \cdot 10^{-7}$	$\Lambda \cdot 10^{-5}$
32.95	0.910	6.92	63.76
30.88	0.915	6.88	72.22
29.16	0.925	6.81	80.17
26.42	0.980	6.42	92.19
24.34	1.025	6.14	103.80
22.68	1.075	5.86	113.90

d) Perchlorsäure ($M = 101.46$)

Wasserfreie 100proz. Perchlorsäure reagiert sofort mit Benzonitril. Um daher zu einer verdünnten Lösung der Säure in diesem Lösungsmittel zu gelangen, wurde eine bestimmte Menge Silberperchlorat ⁺⁾ in dem genannten Solvens gelöst und bei 0° mit der berechneten Menge Chlorwasserstoff umgesetzt. Das sofort ausfallende Silberchlorid lässt man absitzen und hebert die überstehende Lösung mit einer Pipette ab. Allerdings sind auch auf diese Weise nur Lösungen erhältlich, deren Konzentration unter 1/10 Mol liegt; oberhalb dieser Konzentration tritt unter Gelbfärbung Zersetzung und Geruch nach Chlordioxyd auf.

Für die nachstehend angeführte Messung wurde von einer Einwaage von 0.6307 g Silberperchlorat in 20 ccm Benzonitril ausgegangen, was nach Fällung des Silbers mit einer Lösung von 112 mg HCl in 5 ccm Benzonitril bei 0° einem Gehalt von 0.3057 g HClO_4 entspricht. Von dieser Lösung wurden nun 20 ccm in das auf 0° vorgekühlte Messgefäß gebracht und mit weiteren 10 ccm Benzonitril verdünnt. Somit ergab sich eine Lösung, die in 30 ccm Benzonitril 244.6 mg Perchlorsäure enthielt und mithin 0.083molar war. Sie zeigte nur einen Gelbstich, der aber, wie die nachstehenden Messergebnisse zeigen, nicht auf eine Zersetzung zurückzuführen ist.

Kryoskopische Messung der Perchlorsäure:

Lö.-Mi.	ΔT	m_x	m_g	m_x/m_g
30 ccm	0.429	0.093	0.083	1 : 0.97
35 ccm	0.379	0.079	0.068	1 : 0.94
40 ccm	0.339	0.065	0.060	1 : 0.92
45 ccm	0.249	0.056	0.053	1 : 0.94
50 ccm	0.264	0.051	0.048	1 : 0.94
55 ccm	0.239	0.046	0.044	1 : 0.95
65 ccm	0.194	0.0374	0.037	1 : 0.99
75 ccm	0.164	0.0316	0.032	1 : 1.01

⁺⁾ Es hat sich gezeigt, dass die unerwünschte Bildung von Natriumchlorid bei der Darstellung von Silberperchlorat durch Abbrauchen von Silbernitrat mit Perchlorsäure ausbleibt, wenn man möglichst geringe Temperaturen anwendet, dafür die Reaktionszeit erhöht. Auf diese Weise kann sofort ein analysenreines Produkt erhalten werden (Am. Soc. 59/1889/1937).

Leitfähigkeit von Perchlorsäure in Benzonitril bei 0°

$\sqrt{c} \cdot 10^{-3}$	R [KΩ]	L · 10 ⁻⁵	Λ · 10 ⁻³
35.10	22.5	2.79	22.72
32.14	26.0	2.41	23.41
29.83	29.6	2.12	23.93
27.95	33.0	1.90	24.43
26.38	36.5	1.72	24.80
23.92	43.3	1.45	25.43
22.03	50.3	1.25	25.81
20.53	56.9	1.10	26.12

Literaturverzeichnis

- | | |
|---|--|
| 1) F. Klages u. W. Grill | Ann. <u>594</u> 23 (1955) |
| 2) F. Klages u. R. Ruhnau | Dissertation München (1957) |
| 3) F. Klages, H. Meuresch u.
W. Steppich | Ann. <u>592</u> 81-119 (1954) |
| 4) H. Meerwein | B. <u>89</u> , 209 (1956) |
| 5) J. v. Braun u. W. Pinkernelle | B. <u>67</u> , 1219 (1934) |
| 6) F. Klages u. H. Meuresch | B. <u>85</u> , 863 (1952) |
| | B. <u>86</u> , 1322 (1953) |
| 7) B. Wurtzschmitt | Chem. Ztg. <u>74</u> , 356 (1950) |
| 8) E. Schulek u. R. Wohlstadt | Zeitschr. f. Anal. Chem. <u>108</u> , 400 (1937) |
| 9) H. Biltz u. W. Biltz | Ausf. quant. Analysen S. 262 |
| 10) R. E. Schachat | Anal. Chem. <u>26</u> , 562 (1954). |

Lebenslauf

Am 9. August 1926 wurde ich, Werner Hauser, als Sohn des Oberlehrers August Hauser und seiner Ehefrau Anna geb. Arnegger in Friedrichshafen am Bodensee geboren.

Dort trat ich nach vierjährigem Volksschulbesuch in die Graf Zeppelin-Oberschule ein. Mit 6 $\frac{1}{2}$ Klassen wurde ich 1943 zum Wehrdienst eingezogen. Kurz danach wurden meine Eltern infolge Ausbombung gezwungen nach Langenargen am Bodensee überzusiedeln.

Im April 1945 geriet ich in Gefangenschaft, aus der ich erst 1948 wieder zurückkehrte. Während dieser Zeit verstarb meine Mutter (April 1947). Nach meiner Rückkehr trat ich erneut in die Graf Zeppelin-Oberschule in Friedrichshafen ein und legte ein Jahr später das Abitur ab.

Im Winter-Semester 1949/50 begann ich an der Universität München das Studium der Chemie, legte im Juni 1952 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im November 1954 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Im Anschluss daran begann ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F. Klages die vorliegende Arbeit. Kurz vor Beendigung meiner Diplom-Arbeit im Mai 1956 verstarb auch mein Vater. Die Doktorarbeit fand im Juli 1957 ihren Abschluss.

